



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

NAUKA O MATERIAŁACH

Wykład II: Monokryształy -1

JERZY LIS
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki



Treść wykładu:

1. Wstęp – stan krystaliczny
2. Budowa kryształów
 - 2.1. Budowa kryształów, **I**
 - 2.2. Budowa kryształów rzeczywistych – defekty,
3. Otrzymywanie monokryształów
 - 3.1. Podstawy krystalizacji,
 - 3.2. Techniki otrzymywania monokryształów **II**
4. Właściwości i zastosowanie monokryształów



www.rock.com

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



Wstęp - stan krystaliczny

- Stan krystaliczny jest podstawową formą występowania ciał stałych w przyrodzie. Cechą wyróżniającą kryształy jest ich uporządkowana budowa o periodycznym powtarzaniu się w przestrzeni elementów fizycznych takich jak atomy, jony czy cząsteczki.
- Jako materiały KRYSZTAŁY mogą występować w formie: pojedynczych dużych kryształów, drobnych kryształów w formach zdyspergowanych, włókien lub związanej z innymi kryształami w polikryształ

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Wstęp - stan krystaliczny**

- Budową kryształów i prawami rządzącymi tą budową, zjawiskami i przemianami zajmuje się **KRYSTALOGRAFIA**.
- W NAUCE O MATERIAŁACH** interesują nas przede wszystkim te parametry kryształów, które niezbędne są do opisu budowy materiału łączące się bezpośrednio z właściwościami materiałów i metodami ich otrzymywania.

Celem wykładu jest przybliżenie i uporządkowanie wiadomości o budowie kryształów, ich właściwościach i podstawach ich otrzymywania oraz scharakteryzować te materiały, które wytwarza się i wykorzystuje w formie dużych monokryształów.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Budowa kryształów**

Do opisu budowy kryształu należy podać:


- związek chemiczny (pierwiastek, wzór cząsteczkowy),
- układ krystalograficzny, typ sieci i grupy przestrzennej,
- typ struktury i położenia atomów (jonów),
- parametry komórki elementarnej



Struktura diamentu

www.sci-culture.com

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Budowa kryształów rzeczywistych**

- W rzeczywistości kryształy mają skończone wymiary i wady budowy (defekty).
- Powstawanie defektów może być uwarunkowane termodynamicznie (równowaga termodynamiczna) lub wynikać z warunków powstawania kryształów.
- Defekty w sposób decydujący mogą wpływać na właściwości materiałów.
- Defekty dzielimy (umownie) na :
 - **punktowe**,
 - **liniowe**,
 - **plaskie**.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Budowa kryształów rzeczywistych**

Defekty punktowe
Są to zaburzenia sieci krystalicznej o zasięgu wymiarów atomów (jonów).

Typy defektów na przykładzie struktury MX np. NaCl

A. wakancja (wakans) - brak atomu (jonu) w węzle sieci V_M, V_X

B. atom (jon) w niewłaściwym położeniu M_M, X_M

C. atomy (jony) w położeniach międzywęzłowych M_i, X_i

D. defekty ładunków (elektrony e^- i dziury h^+)

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Budowa kryształów rzeczywistych**

W kryształach jonowych konieczne jest zachowanie obojętności ładunku, stąd zespoły defektów.

Przykłady:

Defekt Schottkie'go

Defekt Frenkla

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Budowa kryształów rzeczywistych**

Obecność wakancji w kryształach jest uzasadniona termodynamicznie, a ich stężenie jest zależne od temperatury.

$$[V] \sim \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

dla Cu: 400 °C $[V] = 10^{-14}$, 900 °C $[V] = 10^{-4}$

Z występowaniem defektów punktowych wiążą się następujące specyficzne formy materiałów:

- roztwory stałe (substytucyjne i międzywęzłowe)
- związki niestechiometryczne (np. $Fe_{1-x}S$)

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Budowa kryształów rzeczywistych

defekt międzywęzłowy defekt substytucyjny związek niestechiometryczny

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Budowa kryształów rzeczywistych

Defekty liniowe

Zaburzenia jednowymiarowe wzdłuż linii w kryształach

- dyslokacje krawędziowe,
- dyslokacje śrubowe

Dyslokacje w strukturach o dużej ruchliwości defektów (np. metale) mogą oddziaływać na siebie, dzielić się, poruszać, wspinać wpływając na właściwości materiałów (np. plastyczność metali).

Do opisu defektów liniowych w kryształach służy wektor Burgersa \vec{b}

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Budowa kryształów rzeczywistych

Defekty płaskie

- Granice kryształów** - niskokątowe (wąskokątowe) i szerokokątowe, bliźniacze
- Błędy ułożenia**
- Defektami płaskimi są także zewnętrzne powierzchnie kryształu**

niskokątowa szerokokątowa

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Budowa kryształów rzeczywistych**

granica bliźniacza błędy ułożenia

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Budowa kryształów rzeczywistych**

Zespoły przestrzenne defektów

- defekty punktowe mogą tworzyć zespoły - klastery zmieniając lokalnie budowę kryształu - **domeny i wtrącenia**
- defekty płaskie zmieniają budowę idealnego kryształu w **budowę mozaikową**

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Budowa kryształów rzeczywistych**

Energia powierzchniowa kryształów i energia granic międzyziarnowych

Atomy (jony) znajdujące się na granicy kryształ-próżnia (gaz) charakteryzują się nadmiarową energią w porównaniu z wnętrzem kryształu.

Nadmiar energii wynika z naruszenia symetrii sił wzajemnego oddziaływania atomów na powierzchniach.

retrakcja kationów

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



Budowa kryształów rzeczywistych

Jeżeli oznaczymy:

n_k i n_p - liczbę sąsiadów jonów we wnętrzu i na powierzchni kryształu
oraz u_k i u_p - energię wzajemnego oddziaływania jonu z sąsiadem

to:

$$n_k u_k > n_p u_p$$

Atomy na powierzchni posiadają nadmiar energii. Energia ta nosi nazwę energii (entalpii) powierzchniowej:

$$E_s = \int_s \sigma_s dS$$

σ_s - energia powierzchniowa dla danego kierunku krystalograficznego

$$\sigma_s = \gamma + S \frac{d\gamma}{dS} \quad \gamma \text{ - napięcie powierzchniowe}$$

Jeżeli $d\gamma/dS = 0$, to energia powierzchniowa równa się napięciu powierzchniowemu.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



Budowa kryształów rzeczywistych

Przykłady wartości energii powierzchniowej kryształów

faza	Plaszczyzna krystalograficzna	Nadmiarowa entalpia swobodna (energia powierzchniowa), [J/m ²]
α Al ₂ O ₃	(1120)	0,90
α Al ₂ O ₃	(0001)	1,00
MgO	(100)	1,15-1,20
T ZrO ₂		0,77
C (diament)	(100)	9,2-9,8
C (diament)	(110)	6,5
C (diament)	(111)	5,3-5,6
β SiC	(100)	5,3
TiC	(100)	3,86
TiC	(111)	2,28
TiN	(100)	3,26
TiN	(111)	2,26
β Ti	(110)	1,25

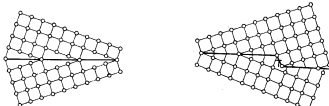
NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



Budowa kryształów rzeczywistych

Energia granic międzyziarnowych

Podobnie - zaburzenia budowy granic międzyziarnowych powodują, że atomy tworzące granice posiadają nadmiarową energię w porównaniu z atomami we wnętrzu kryształu. Wartość tej energii jest porównywalna z wielkością energii powierzchniowej.



Wielkość energii granic mogą obniżyć m.in. zjawiska:

- koincydencji węzłów sieci (wspólne węzły dla sąsiednich ziaren),
- struktury „dąszkowe”,
- gromadzenie się na granicy zanieczyszczeń.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

NAUKA O MATERIAŁACH

**Dziękuję.
Do zobaczenia
za tydzień.**

JERZY LIS
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
