

# DEFEKTI KRISTALNE REŠETKE

---

**Prološćić, Monika**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Physics / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za fiziku**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:160:578179>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-12**

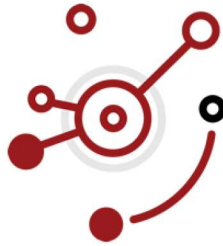


*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Department of Physics in Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**ODJEL ZA FIZIKU**



**MONIKA PROLOŠČIĆ**

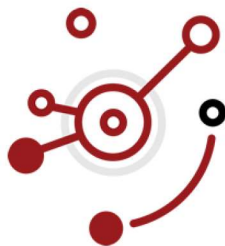
**DEFEKTI KRISTALNE REŠETKE**

**Završni rad**

**Osijek, 2021.**

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**

**ODJEL ZA FIZIKU**



**MONIKA PROLOŠČIĆ**

## **DEFEKTI KRISTALNE REŠETKE**

**Završni rad**

Predložen Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

radi stjecanja zvanja prvostupnice fizike

**Osijek, 2021.**

**Ovaj završni rad izrađen je u Osijeku pod vodstvom doc. dr. sc. Denisa Stanića u sklopu Sveučilišnoga preddiplomskog studija fizike na Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.**

## SADRŽAJ

UVOD .....	1
TEORIJSKI DIO .....	2
1. IDEALNI KRISTALI .....	2
2. DEFEKTI KRISTALNE REŠETKE .....	6
2.1    DINAMIČKI DEFEKTI .....	7
2.1.1 KRATKOTRAJNI DEFEKTI .....	7
2.1.2 ELEMENTARNA POBUĐENJA .....	7
2.2    STATIČKI DEFEKTI .....	9
2.2.1 TOČKASTI DEFEKTI .....	9
2.2.1.1 SCHOTTKYJEV DEFEKT .....	12
2.2.1.2 FRENKELOV DEFEKT .....	13
2.2.2 LINIJSKI DEFEKTI .....	16
2.2.3 DVODIMENZIONALNI I TRODIMENZIONALNI DEFEKTI .....	19
ZAKLJUČAK .....	20
LITERATURA .....	21

## DEFEKTI KRISTALNE REŠETKE

MONIKA PROLOŠČIĆ

### Sažetak

Na samome početku rada opisani su elementi strukture idealnoga kristala i najvažniji kristalografski pojmovi. Gibbsova slobodna energija u stanju termičke ravnoteže sustava poprima minimalnu vrijednost. Pokazano je da zbog toga stvarni kristali u stanju termičke ravnoteže na temperaturi iznad apsolutne nule uvijek sadrže određeni broj defekata. Ti defekti mogu biti statički i dinamički. Dinamički defekti uzrokovani su pobuđenjem kristala. Statički defekti nastaju pri konstrukciji kristala ili kasnijim izvanjskim djelovanjima. Statički se defekti klasificiraju s obzirom na broj dimenzija kroz koje se prostiru pa se tako razlikuju bezdimenzionalni ili točkasti, jednodimenzionalni ili linijski, dvodimenzionalni ili plošni te trodimenzionalni ili volumni defekti. S obzirom na to da su čest predmet proučavanja fizike čvrstoga stanja, u ovom je radu posebna pozornost dana točkastim i linijskim defektima. Također je određen broj Schottkyjevih i Frenkelovih defekata pri termičkoj ravnoteži na zadanoj temperaturi.

(27 stranica, 10 slika, 10 literaturnih navoda)

**Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za fiziku.**

**Ključne riječi:** Frenkelovi defekti/ idealni kristali/ Schottkyjevi defekti/ statički i dinamički defekti/ stvarni kristali

**Mentor:** doc. dr. sc. Denis Stanić

**Ocjenjivači:**

**Rad prihvaćen:**

## **CRYSTAL LATTICE DEFECTS**

**MONIKA PROLOŠČIĆ**

### **Abstract**

At the very beginning of the paper, the elements of the ideal crystal structure and the most important crystallographic concepts are described. The Gibbs free energy in the thermal equilibrium state of the system must be at a minimum value. It has been shown that, therefore, real crystals in the state of thermal equilibrium at temperatures above absolute zero always contain a certain number of defects. They can be static and dynamic. Dynamic defects are caused by crystal excitation. Static defects form during crystal construction or subsequent external actions. Static defects are classified according to the number of dimensions through which they extend, thus distinguishing between dimensionless or point, one-dimensional or linear, two-dimensional or planar, and three-dimensional or volume defects. Since they are a frequent subject of solid-state physics studies, in this paper special attention is given to point and line defects. The number of Schottky and Frenkel defects at thermal equilibrium at a given temperature was also determined.

(27 pages, 10 figures, 10 references)

**Thesis deposited in Department of Physics library**

**Keywords:** Frenkel defects/ ideal crystal/ real crystal/ Schottky defects/ static and dynamic defects

**Supervisor:** Denis Stanić, Ph. D.

**Reviewers:**

**Thesis accepted:**

## UVOD

Fizika kondenzirane materije trenutno je jedno od najrelevantnijih područja fizike. U sklopu nje najrazvijenija je fizika čvrstog stanja s obzirom na konstantno otkrivanje novih materijala i načina njihova istraživanja uz pomoć novih tehnologija. Glavni predmet proučavanja fizike čvrstog stanja jesu kristali. Poznavajući strukturu kristala znanstvenici su u mogućnosti predvidjeti i objasniti svojstva određenoga materijala.

Proučavanje strukture kristala započeo je Johannes Kepler, poznatiji po Keplerovim zakonima. Godine 1611. pokušao je pokazati kako se gustim slaganjem malih kuglica leda mogu dobiti samo pahuljice koje prate oblik šesterokuta, no ne i peterokuta ili sedmerokuta (poznato „Keplerovo nagađanje“). [1]

Pravilan vanjski izgled kristala navodio je i kasnije istraživače da očekuju, te na kraju i otkriju, pravilnost unutarnje strukture kristala. S druge strane, sve do 20. stoljeća smatralo se da se pravilno unutarnje uređenje mora odražavati kroz vanjski izgled. Tek se 1912. godine primjenom metode rendgenske difrakcije ustvrdilo da je većina materijala u kristalnom obliku, bez obzira na to može li se to zaključiti iz njihova vanjskog izgleda. Ta je činjenica potaknula iscrpno proučavanje građe kristala – pravilnosti u njihovoj strukturi te nepravilnosti ili deformacija koje uvelike utječu na svojstva materijala.

Idealni kristali imaju savršeno pravilnu strukturu. Karakterizira ih translacijska invarijantnost. U stvarnim kristalima, međutim, u termičkoj ravnoteži uvijek postoji određeni broj bezdimenzionalnih ili točkastih defekata. Objasniti će se osnovna logika pokusa kojim je dokazano postojanje jedne od vrsta točkastih defekata – praznina. Ovisno o položajima točkastih defekata, moguće je predvidjeti njihovu koncentraciju u materijalu, što će se i učiniti u ovom radu. Drugi najvažniji defekti su jednodimenzionalni ili linijski defekti koji su esencijalni u objašnjavanju fenomena plastične deformacije materijala. Osim statičkih defekata, rad se kratko dotiče i druge skupine defekata, a to su dinamički defekti izazvani pobuđenjem kristala.



# TEORIJSKI DIO

## 1. IDEALNI KRISTALI

Među čvrstim tijelima, a s obzirom na stupanj uređenosti, razlikuju se kristali i amorfne tvari.

Kristali u okolini s nepromjenjivim uvjetima rastu tako da tvore niz jednakih građevnih jedinica. Stvarni primjerci kristala rjeđe su građeni u obliku jednog niza savršene periodičnosti (monokristali / kristaliti), a češće su sastavljeni od nekoliko nizova građevnih jedinica koji su međusobno pod nekim kutom (polikristali). [2]

Idealni kristali nastaju, uz zanemarivanje statičkih i dinamičkih defekata (vidi 2. poglavlje), *beskonačnim* nizanjem identičnih strukturnih jedinica u prostoru.

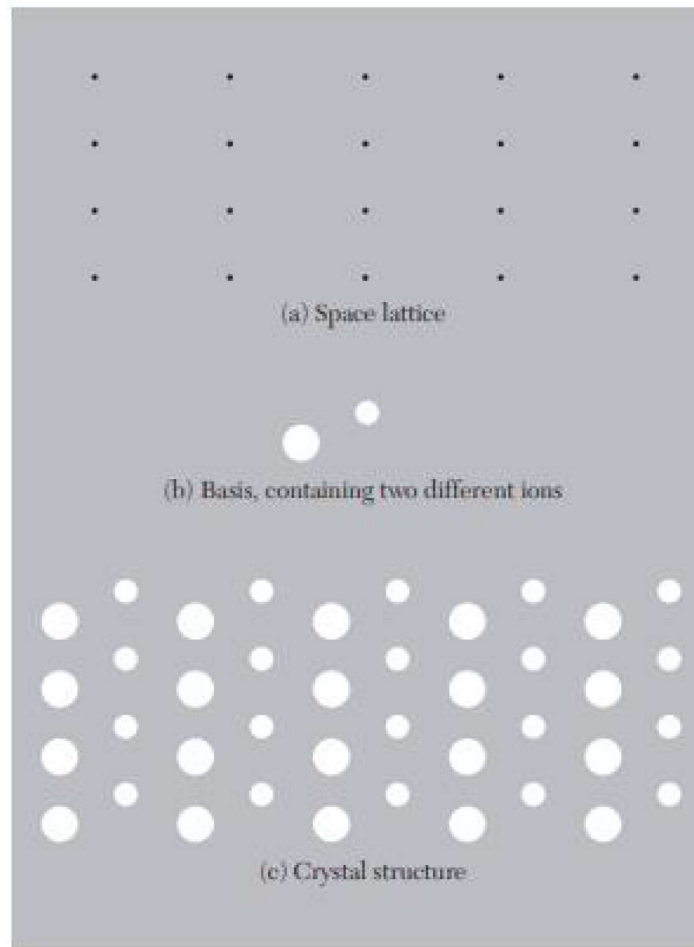
Struktura idealnih kristala može se opisati pomoću rešetke pri čemu je svakoj točki rešetke pridodana baza kako je prikazano na slici 1. U najjednostavnijim metalima poput bakra, srebra, željeza, aluminija i alkalijskih metala baza je jedan atom, no baza može biti i grupa atoma, ioni ili molekule.

Rešetka je matematička apstrakcija definirana trima fundamentalnim translacijskim vektorima  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  i  $\mathbf{a}_3$ . Vektore  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  i  $\mathbf{a}_3$  naziva se osnovnim ili elementarnim vektorima i oni su nekomplanarni, no ne nužno i ortogonalni. Odabiru se tako da se pomakom iz proizvoljne točke u rešetki  $\mathbf{R}$  za translacijski vektor rešetke  $\mathbf{R}'$

$$\mathbf{R}' = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \text{ cijeli brojevi} \quad (1)$$

raspored atoma u okolini promatrane točke ne mijenja. Iz navedenoga se zaključuje kako iznos osnovnih vektora nije nužno jednak te da odabir vektora  $\mathbf{a}_i$  nije jednoznačan. Doista, postoji beskonačno mnogo mogućih izbora vektora  $\mathbf{a}_i$ . Vektori  $\mathbf{a}_i$  nazivaju se jednostavnim ili primitivnim translacijskim vektorima rešetke samo ako skup vektora definiran relacijom (1) povezuje sve ekvivalentne točke rešetke.

Vektori  $\mathbf{a}_i$  određuju smjerove kristalografskih osi. Nije potrebno da su kristalografske osi istovjetne jednostavnim translacijskim vektorima, posebno ako takav odabir ne pomaže uočavanju periodičnosti strukturnih jedinica.

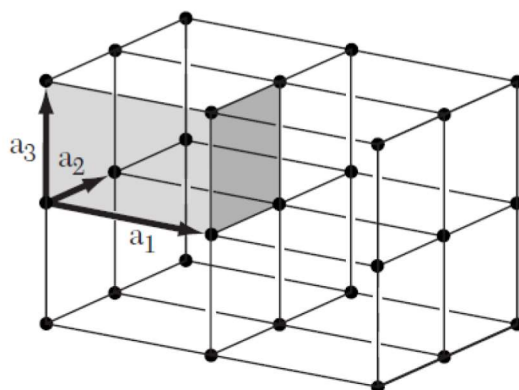


**Slika 1** Kristalna struktura (c) nastaje dodavanjem baze (b) svakoj točki prostorne rešetke (a). [3]

Kao što je navedeno, beskonačan broj točaka koji obuhvaća vektor  $\mathbf{R}'$  za sve  $n_i$  definira trodimenzionalnu translacijsku ili Bravaisovu rešetku. Najmanja strukturalna jedinica Bravaisove rešetke, paralelepiped definiran jednostavnim vektorima  $\mathbf{a}_i$  s pripadajućim atomima baze, naziva se jednostavnom ili primitivnom kristalnom ćelijom. Primjer jednostavne kristalne ćelije dan je da slici 2. Općenito, one obuhvaćaju volumen

$$\Omega = \mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (2)$$

Jednostavna kristalna ćelija najmanja je strukturalna jedinica koja u potpunosti definira kristalnu strukturu. Kao što jednostavni vektori  $\mathbf{a}_i$  nisu jednoznačno određeni, tako nisu ni kristalne ćelije koje su njima definirane. Međutim, kako god odabrali jednostavne vektore, broj atoma unutar kristalne ćelije uvijek je jednak.

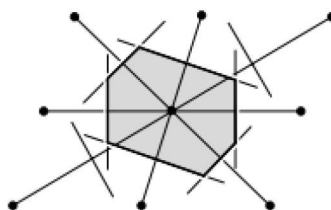


**Slika 2** Jednostavna ćelija trodimenzionalne Bravaisove rešetke s pripadnim jednostavnim vektorima  $a_1$ ,  $a_2$  i  $a_3$  [3]

U vrhovima kristalne ćelije koje se naziva čvorovima smješteni su atomi baze. Svakoj jednostavnoj kristalnoj ćeliji pripada jedan čvor.

Često se jednostavna kristalna ćelija definira tako da čvor bude u njezinom središtu. Wigner-Seitzova ćelija dio je prostora koji obuhvaća sve točke koje su bliže promatranom čvoru nego li i jednom drugom čvoru. Granice takve kristalne ćelije određuju se tako da se iz promatranog čvora povuku dužine prema najbližim susjednim čvorovima. Dužine se tada prepolove ravninama okomitima na njih. Dobije se poliedar čijom se translacijom može popuniti cijeli prostor bez preklapanja. Zaključuje se da je Wigner-Seitzova ćelija jednostavna ćelija. Primjer konstrukcije Wigner-Seitzove ćelije dan je na slici 3.

U različitim kristalnim strukturama različita je gustoća slaganja elemenata. Broj prvih susjeda jednako udaljenih od središnjeg elementa naziva se koordinacijskim brojem strukturne jedinice, tj. atoma, iona ili molekule. Zbog periodičnosti Bravaisove rešetke, koordinacijski broj svojstvo je rešetke.



**Slika 3** Konstrukcija Wigner-Seitzove ćelije [3]

Gustoća raspodjele čestica u nekom smjeru različita je ovisno o tomu koji kut promatrani smjer zatvara u odnosu na kristalografske osi. Stoga svojstva kristala, npr. mehanička, električna, magnetska, termalna, optička itd., ovise o promatranom smjeru, tj. kristali su općenito anizotropna sredstva. Međutim, ovisno o konkretnoj raspodjeli čestica u kristalu, moguće je da neko od svojstava bude izotropno, neovisno o izotropnosti drugih svojstava.

Kristali imaju, zahvaljujući visokoj pravilnosti u rasporedu čvorova, simetrična svojstva. Osim svojstva invarijantnosti na translaciju, kristali imaju i svojstvo refleksije ili zrcaljenja te rotacije.

S obzirom na to da su po definiciji Bravaisove rešetke sve točke rešetke jednake, idealni kristal nužno je beskonačan. Stvarni je kristal, naravno, konačan. Omjer površinskih atoma u odnosu na ukupan broj atoma kristala jest  $1/N$ , što je zanemarivo za makroskopske dimenzije kristala pa se s obzirom na to konačne kristale bez defekata ipak u većem dijelu njihova volumena može smatrati idealnima.

## 2. DEFEKTI KRISTALNE REŠETKE

Stvarni kristali nikada nisu savršeno periodični kao idealni kristali, i to ne samo zbog svoje konačnosti. Bilo kakve devijacije u periodičnosti strukture kristala nazivaju se defektima kristalne rešetke. Defekti utječu na tzv. strukturno osjetljiva svojstva: fizikalna, kemijska, mehanička, električna i magnetska. Postojanje defekata u kristalima nije nužno nepovoljno. Oni u kristalima igraju važnu ulogu u raznim tehnološkim procesima i fenomenima, poput žarenja, taloženja, difuzije, sinteriranja, oksidacije i dr. U mnogim situacijama prihvatljiv udio defekata određene vrste može stvoriti specifične poželjne karakteristike materijala.

Poznato je da u termičkoj ravnoteži pri kojoj su temperatura  $T$  i tlak  $p$  konstantni slobodna ili Gibbsova energija  $G$

$$G = H - TS \quad (3)$$

poprima minimalnu vrijednost. Zamisli se da se u strukturi kristala stvori defekt, npr. uklanjanjem jednoga atoma. Taj bi čin promijenio energiju entalpije sustava  $H$  i konfiguracijsku entropiju  $S$ . Promjena entropije  $\Delta S$  prema Boltzmannu proporcionalna je logaritmu termodinamičke vjerojatnosti  $B$

$$\Delta S = k_B \ln B \quad (4)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Termodinamička vjerojatnost  $B$  definirana je kao broj mikroskopskih realizacija promatranog termodinamičkog stanja sustava. Broj mjesta na kojima se uklanjanjem atoma može stvoriti praznina u samo jednom molu materijala približno je  $6 \cdot 10^{23}$ . Stoga uklanjanje samo jednog atoma uzrokuje veliku promjenu entropije i smanjenje Gibbsove energije kristala za iznos

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (5)$$

Čak i u slučaju kada se atomi ne uklanjaju, nego dodaju, konfiguracijska se entropija sustava uvelike povećava, a Gibbsova energija kristala smanjuje. U kristal se tako mogu uvoditi defekti sve dok pozitivna promjena energije entalpije ne prevagne nad pozitivnom promjenom konfiguracijske entropije sustava. Iz (5) je jasno da broj mogućih defekata ovisi i o temperaturi – na višim temperaturama moguć je veći broj defekata. Stvarni kristali u stanju termičke ravnoteže na temperaturi iznad apsolutne nule uvijek sadrže određeni broj defekata.

Defekti rešetke obuhvaćaju sve nepravilnosti u njezinoj strukturi. Mogu biti statički i dinamički.

## 2.1 DINAMIČKI DEFEKTI

Dinamički defekti uzrokovani su pobuđenjem kristala. Dije se na kratkotrajne defekte i elementarna pobuđenja kristala.

### 2.1.1 KRATKOTRAJNI DEFEKTI

Izvor kratkotrajnih defekata može biti u samom kristalu, no većinom je izvanjski. Kratkotrajni defekti nastaju npr. bombardiranjem kristala nabijenim ili nenabijenim česticama, ili zračenjem kristala elektromagnetskim valovima, tj. fotonima. Cilj stvaranja kratkotrajnih defekata u kristalu često je eksperimentalno proučavanje svojstava materijala.

### 2.1.2 ELEMENTARNA POBUĐENJA

U materijalima koji nisu jako korelirani elementarna pobuđenja kristala gotovo su neovisna jedna o drugima pa se pobuđeno stanje kristala može opisati rastavljajući ga na različita elementarna pobuđenja. Najčešći su primjeri elementarnih pobuđenja oni koji se pojavljuju u mnogim materijalima i pod uobičajenim uvjetima, a to su fononi, magnoni, eksitoni, plazmoni, polaritoni i polaroni.

Fonon je pobuđenje, točnije titranje atoma u strukturi kristalne rešetke. Vanjske sile ili sama unutarnja energija atoma izazivaju vibraciju kristalne rešetke. To stvara mehaničke valove koji prenose toplinu i zvuk kroz kristal. Paketić takvog vala ima energiju i količinu gibanja pa se može smatrati česticom - fononom. Fonon je kvant zvučnog vala. Kao što elektroni određuju električna svojstva materijala, tako fononi određuju brzinu zvuka u materijalu ili koliko je topline potrebno da materijal promijeni temperaturu.

Magnon je kvant spinskog vala u feromagnetima, antiferomagnetima ili antiferimagnetima. To je mala količina energije koja odgovara smanjenju jakosti magnetskog polja kroz materijal. Povišenjem temperature magnetskih tvari smanjuju se njihova magnetska svojstva, tj. povećava se broj magnona u tvari.

Eksiton je vezano stanje negativno nabijenog elektrona i pozitivno nabijene šupljine koji se međusobno privlače Coulombovom silom i mogu se slobodno kretati kroz nemetalne kristale kao jedno. S obzirom na jednak iznos električnog naboja elektrona i šupljine, eksiton je električno neutralan. To ga čini teškim za detekciju. Ako se elektron i šupljina rekombiniraju, eksiton nestaje. Pri tome energija može biti pretvorena u svjetlost ili predana susjednom elektronu pri čemu nastaje novi eksiton.

Plazmon je kvantiziran val plazme sastavljene od mnoštva elektrona koji simultano osciliraju u odnosu na mnoštvo šupljina u metalu. Oscilacije traju sve dok energija ne napusti sustav pod utjecajem prigušenja ili otpora.

Polaron je kvantiziran polarizacijski val. Elektron koji prolazi kroz čvrstu tvar privlači pozitivne i odbija negativne naboje u svojoj okolini. Ta distorzija uobičajenih položaja električnih naboja formira polarizirano područje koje putuje s elektronom, što se naziva polaronom. Nakon prolaska polarona električni se naboji vraćaju u uobičajen položaj. Polaroni su osobito česti u ionskim kristalima.

Polariton je složeno elementarno pobuđenje koje uključuje foton. Može nastati interakcijom npr. fotona i fonona ili fotona i ekscitona.

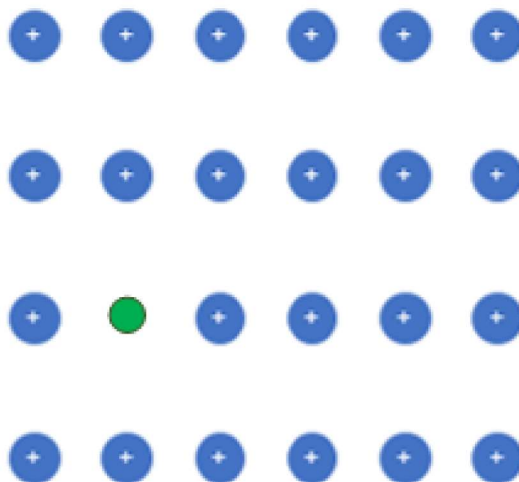
## 2.2 STATIČKI DEFEKTI

Statički su defekti nepravilnosti kristalne strukture nastale pri konstrukciji kristalne rešetke ili pri kasnijim postupcima – mehaničkim deformacijama, zagrijavanju, zračenju itd. Klasificiraju se s obzirom na broj dimenzija kroz koje se prostiru. Razlikuju se bezdimenzionalni ili točkasti defekti, jednodimenzionalni ili linijski defekte, dvodimenzionalni ili plošni te trodimenzionalni ili volumni defekti.

### 2.2.1 TOČKASTI DEFEKTI

Linearne dimenzije točkastih defekata usporedive su s razmakom između susjednih atoma. Razlikuju se primjese i vlastiti točkasti defekti.

Primjese su strani atomi koji mogu biti veći, jednaki ili manji od atoma baze kristalne rešetke. Atom primjese može zamijeniti neki od atoma baze na njegovom položaju što se naziva supstitucijskom primjesom (slika 4) ili se može smjestiti između atoma baze i postati međupoložajni atom. U načelu je međupoložajni atom manji od atoma baze. Primjese uvelike utječu na svojstva materijala. Dobivanje čistih materijala zahtijeva vrlo skupu tehnologiju. Kako je već pokazano, Gibbsova je energija manja pri postojanju defekata, tj. primjesa pa je jednom proizveden čist materijal teško zadržati u tom stanju. Povijesno gledano, primjese su bili prvi poznati točkasti defekti jer u svakom stvarnom kristalu postoji određeni udio primjesa.



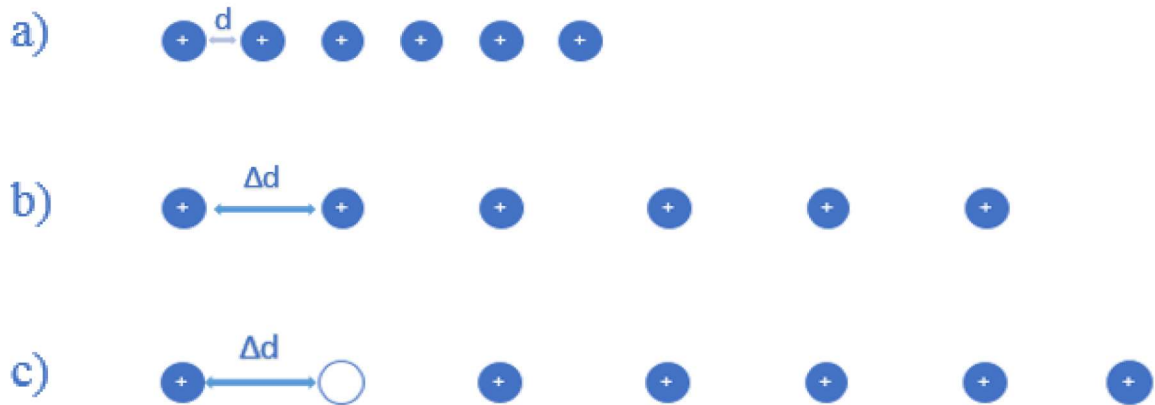
**Slika 4** U jednostavnoj shemi kristala zelenom je bojom označen supstitucijski atom



Vlastiti točkasti defekti jesu vlastiti međupoložajni atomi i praznine. Postojanje praznina (eng. *vacancies*), tj. nedostajanje atoma u pravilnoj strukturi rešetke počelo se naslućivati tek četrdesetih godina prošloga stoljeća. U svome radu iz 1942. godine Hillard B. Huntington i Frederick Seitz (koji je razvio koncept spomenute Wigner – Seitzove ćelije) eksperimentalno su odredili energiju aktivacije za vlastitu difuziju bakra. Dobivenu energiju usporedili su s onom koju bi predviđele dotad poznate teorije mehanizama difuzije – mehanizam direktne izmjene, mehanizam intersticije i mehanizam praznina te zaključili da eksperimentalni rezultati idu u prilog točnosti mehanizma praznina. Iste godine Ernest Kirkendall pobio je teoriju postojanja mehanizma direktne izmjene. Međutim, ti su radovi prošli nezamijećeno u znanstvenoj zajednici zbog 2. svjetskog rata koji je bio u tijeku. Godine 1950. u Americi se održao nacionalni kongres na kojem su tadašnji autoriteti iz područja difuzije, među kojima Huntington i Seitz, konačno usvojili teoriju da je mehanizam praznina proces koji omogućuje difuziju. [4]

Preostalo je još dokazati postojanje samih praznina. To je 1957. godine pošlo za rukom R.W. Balluffiju i R. O. Simmonsu. Istovremeno su dilatometrijskom metodom mjerili makroskopsko temperaturno rastezanje materijala i rendgenskom difrakcijom promjene dimenzija kristalne rešetke kako bi procijenili udio praznina u materijalu ako one postoje. U nastavku će se objasniti osnovna logika pokusa.

Radi jednostavnosti pokus se zamišlja u jednoj dimenziji. Pretpostavi se da na sobnoj temperaturi postoji zanemariv broj praznina  $n_{vac}$  u jednodimenzionalnom materijalu. (Slika 5 (a)) Materijal se zagrije na visoke temperature i pod utjecajem termalne ekspanzije produlji se. U prvom slučaju, kada u materijalu ne bi postojale praznine (slika 5 (b)), relativna promjena širine jedinične ćelije kristalne rešetke  $\frac{\Delta d}{d}$  morala bi biti jednaka relativnoj promjeni makroskopske duljine materijala  $\frac{\Delta L}{L}$ . U drugom slučaju, ako bi u materijalu nastale praznine (slika 5 (c)), atomi bi izbili iz materijala i povećali relativni omjer makroskopske duljine materijala  $\frac{\Delta L}{L}$  u odnosu na  $\frac{\Delta d}{d}$ .



**Slika 5** a) Materijal na sobnoj temperaturi. Vrijedi  $L = (n - 1)d$ , gdje je  $n$  broj atoma.

b) Materijal pri visokoj temperaturi, slučaj kada u materijalu ne postoje praznine.  $\Delta L = (n - 1)\Delta d$

c) Materijal pri visokoj temperaturi, slučaj kada u materijalu postoje praznine.

$$\Delta L = (n - 1)\Delta d + (n_{vac} - n_{inter})\Delta d$$

Matematičkim se izračunom dobije slijedeći izraz za koncentraciju praznina  $c_{vac}$  i međupoložajnih atoma  $c_{inter}$ :

$$\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta d}{d} = c_{vac} - c_{inter} , \quad (6)$$

pri čemu smo uzeli  $c_{vac} = \frac{n_{vac}}{L}$  i  $c_{inter} = \frac{n_{inter}}{L}$ .

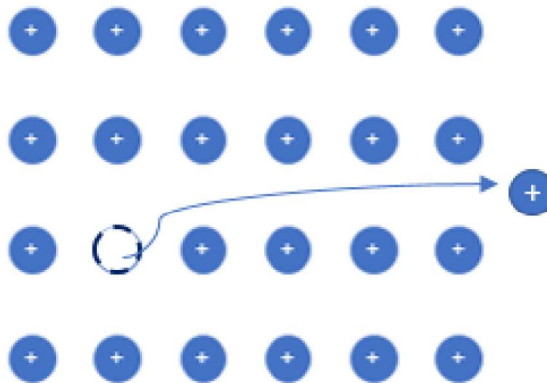
Pokus izvršen na komadiću aluminija pokazao je da za svaku od tri prostorne dimenzije vrijedi  $\frac{\Delta L}{L} > \frac{\Delta d}{d}$ , iz čega slijedi da je koncentracija praznina različita od nule. Zaključuje se da pri visokim temperaturama postoji određeni, veći broj praznina u materijalu nego li pri nižim temperaturama pa je samim time dokazano i postojanje praznina. Rezultat je objavljen 1960. godine u Physical Review. [5]

Direktan uvid u broj praznina mogao se dobiti tek razvojem FIM (*field ion microscopy*) metode. Tom su metodom utvrđene pojave dvostrukih praznina. Pod utjecajem privlačnih sila između dvije jednostruke praznine nastaje energetski povoljnija dvostruka praznina. Omjer jednostrukih i dvostrukih praznina jest 1:9. [6]

Praznine i međupoložajni atomi u strukturi kristala najčešće se stvaraju zračenjem kristala česticama visokih energija, npr. neutronsom zračenjem. Jedan brzi neutron može napraviti otprilike 100-200 praznina. Uz to se mogu dobiti i zagrijavanjem jer sustav, kao što je ranije objašnjeno, pri višim temperaturama teži imati veći broj defekata. Kako bi se na određenoj temperaturi povećala koncentracija atoma iznad uobičajene, moguće je zagrijati materijal te ga naglo ohladiti. Materijal pri tome zadrži koncentraciju defekata koju je imao na višoj temperaturi.

### 2.2.1.1 SCHOTTKYJEV DEFEKT

Schottkyjev je defekt praznina nastala premještanjem atoma s regularnog mjesta unutar kristalne strukture na površinu kristala. [7]



**Slika 6** Shema Schottkyjeva defekta u dvodimenzionalnoj Bravaisovoj rešetki.

Kako bi se odredio broj Schottkyjevih defekata  $N_S$  u termičkoj ravnoteži, za početak se pretpostavi da je njihov broj mnogo manji od broja atoma  $N$ :

$$N_S \ll N$$

Termodinamička vjerojatnost da se  $N$  atoma i  $N_S$  praznina razmjesti na  $N + N_S$  položaja u kristalu je

$$B = \frac{(N + N_S)!}{N! N_S!} . \quad (7)$$

Primjenom Stirlingove formule uz uvjet da su broj atoma  $N$  i broj praznina  $N_S$  vrlo veliki dobije se izraz za entropiju konfiguracije

$$S = k_B \ln B = k_B [(N + N_S) \ln(N + N_S) - N \ln N - N_S \ln N_S] . \quad (8)$$

Ako je energija potrebna za stvaranje jednog Schottkyjeva defekta  $E_S$ , ukupna energija potrebna za stvaranje  $N_S$  defekata jest

$$U = N_S E_S, \quad (9)$$

a slobodna je energija

$$F = U - TS. \quad (10)$$

Iz uvjeta da je slobodna energija u stanju termičke ravnoteže minimalna

$$\frac{\partial F}{\partial N_S} = 0 \quad (11)$$

i uzimajući u obzir početnu pretpostavku  $N_S \ll N$ , dobije se

$$N_S = N e^{-\frac{E_S}{k_B T}}. \quad (12)$$

Energija potrebna za stvaranje jednog Schottkyjeva defekta reda je veličine 1 eV. Relativan broj Schottkyjevih defekata raste s povišenjem temperature. Pri sobnoj temperaturi u  $1 \text{ cm}^3$  postoji približno  $10^8$  praznina, tj. omjer praznina i atoma rešetke je  $1:10^{15}$ . Blizu temperature tališta postoji otprilike  $10^{19}$  praznina u  $1 \text{ cm}^3$ , a omjer u odnosu na broj atome rešetke je  $1:10000$ .

### 2.2.1.2 FRENKELOV DEFEKT

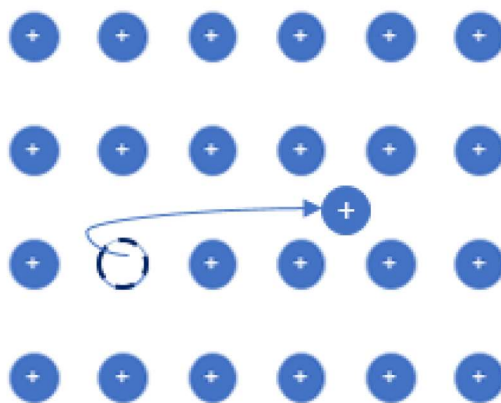
Frenkelov defekt (slika 7) nastaje kada atom napusti regularno mjesto u kristalnoj strukturi i postane međupoložajni atom. Vjerojatnost za to će biti to manja što je kristalna struktura gušća. Stoga se Frenkelovi defekti pojavljuju u kristalima u kojima je omjer linearnih dimenzija atoma i udaljenosti susjednih atoma malen. [8]

Kako bi se pronašao broj Frenkelovih defekata u termičkoj ravnoteži, kao i kod Schottkyjevih defekata zahtijeva se da je slobodna energija

$$F = U - TS \quad (13)$$

minimalna. Ako je  $E_F$  energija potrebna za stvaranje jednog Frenkelova defekta, onda je ukupna energija formiranja  $N_F$  Frenkelovih defekata

$$U = N_F E_F. \quad (14)$$



**Slika 7** Shema Frenkelova defekta u dvodimenzionalnoj Bravaisovoj rešetki.

Entropija konfiguracije  $S$  proporcionalna je logaritmu termodinamičke vjerojatnosti  $B$  da će u kristalu nastati  $N_F$  Frenkelovih defekata.

$$S = k_B \ln B \quad (15)$$

Termodinamička vjerojatnost da  $N - N_F$  regularnih položaja bude popunjeno, a  $N_F$  prazno jest

$$B_F = \frac{N!}{(N - N_F)! N_F!} \cdot \quad (16)$$

Ako je  $N_{MA}$  broj međuatomskih položaja u kristalu, termodinamička vjerojatnost da  $N_{MA}$  međuatomskih položaja ostane prazno, a  $N_F$  bude popunjeno, jest

$$B_{MA} = \frac{N_{MA}!}{(N_{MA} - N_F)! N_F!} \cdot \quad (17)$$

Uz primjenu Stirlingove formule dobije se

$$\ln B = \ln B_F B_{MA} \quad (18)$$

$$\ln B = N \ln N + N_{MA} \ln N_{MA} - (N - N_F) \ln(N - N_F) - (N_{MA} - N_F) \ln(N_{MA} - N_F) - 2N_F \ln N_F \quad (19)$$

Dobiveni izraz (19) s izrazom za ukupnu energiju (14) uvrsti se u (13) te se zahtijeva da je slobodna energija minimalna.

$$\frac{\partial F}{\partial N_F} = 0 \quad (20)$$

Dobije se jednačba

$$\frac{E_F}{k_B T} = \ln \frac{(N-N_F)(N_{MA}-N_F)}{N_F^2} . \quad (21)$$

Uz pretpostavku  $N_F \ll N$ ,  $N_{MA}$  broj Frenkelovih defekata pri termičkoj ravnoteži približno je

$$N_F = \sqrt{N N_{MA}} e^{-\frac{E_F}{2k_B T}} . \quad (22)$$

Hoće li u nekom kristalu prevladavati Schottkyjevi ili Frenkelovi defekti ovisi o iznosu energije koji je potreban za stvaranje jednog ili drugog defekta, a koji ovisi o geometriji strukture. Najčešće je potrebno više energije za stvaranje Frenkelova, nego li za stvaranje Schottkyjeva defekta. Uz to, Frenkelovi se defekti pojavljuju u kristalima čija baza sadrži atome različitih elemenata, od kojih su atomi jednog elementa puno manji od atoma drugih elementa. Zbog svega navedenog, na određenoj temperaturi broj Frenkelovih defekata najčešće je zanemariv u odnosu na broj Schottkyjevih defekata.

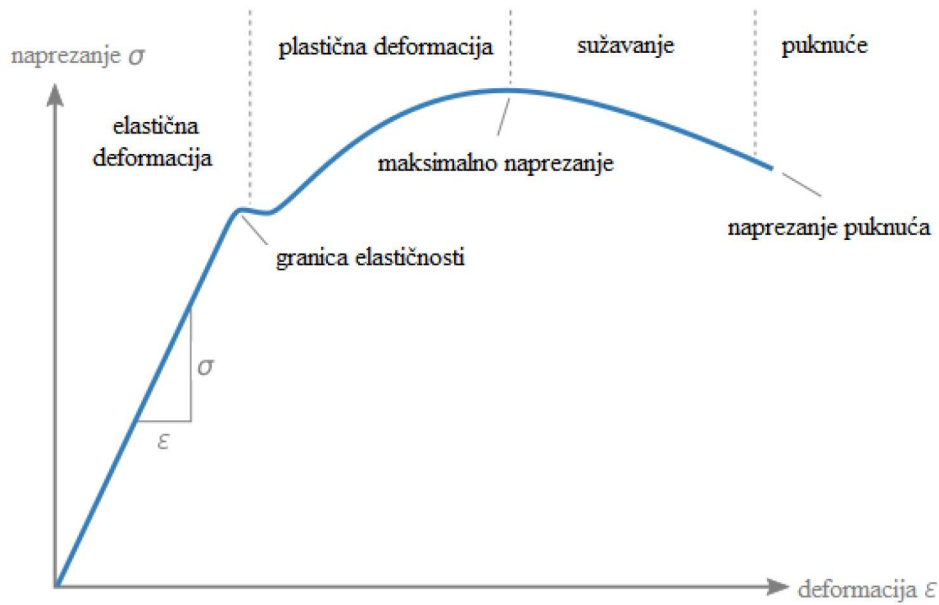
### 2.2.2 LINIJSKI DEFEKTI

Dislokacija je jednodimenzionalni defekt. To je narušenje strukture velikog broja atoma kristala duž linije. Pri tome je dužina same linije nekoliko puta veća od udaljenosti između susjednih atoma.

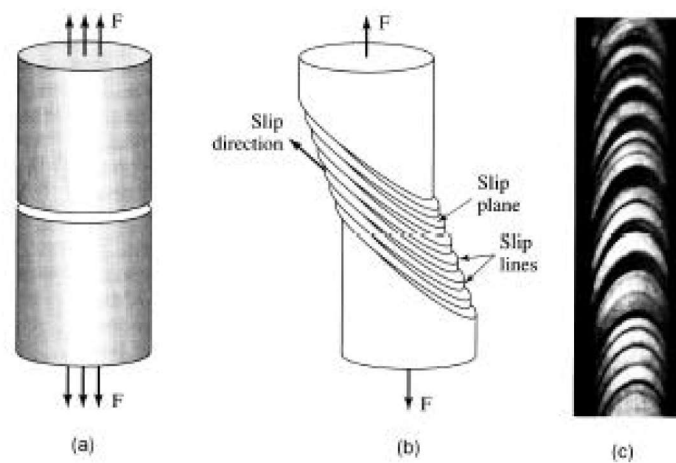
Otkriće dislokacija potaknuto je neobjašnjivošću mehaničkih svojstava materijala, točnije plastične deformacije. Početkom 20. stoljeća postavljene su teorije i modeli koji su objašnjavali električna, magnetska, toplinska, optička i druga svojstva materijala, no nije postojala odgovarajuća teorija ili model koji bi objasnili mehanička svojstva materijala, unatoč tomu što su bili dostupni rezultati mnogih mjerenja istih. [7]

Deformacija materijala karakterizirana je svojstvenom krivuljom naprezanja. Na njoj je moguće iščitati granice različitih područja. Djelovanje sile uzrokovat će elastičnu deformaciju. U tom području prestankom djelovanja sile materijal se vraća u prvotno stanje, kakav je bio prije djelovanja vanjske sile. Jače djelovanje sile uzrokovat će plastičnu deformaciju. Prestankom djelovanja takve sile materijal se ne vraća u izvorno stanje, već ostaje trajno izobličen. Još jače djelovanje sile uzrokovat će plastično sužavanje materijala sve do točke puknuća. Na krivulji naprezanja također postoje tri karakteristične točke: granica elastičnosti, maksimalno naprezanje i naprezanje puknuća koje redom razdvajaju navedena područja (vidi graf 1).

U vrijeme kada je otkriveno da velik broj materijala prijelazom granice elastičnosti ostaje trajno deformiran, već je bilo poznato da su mnogi materijali, među njima metali i slitine, kristalne strukture. Mikroskopskim opažanjem takvih materijala primijećeno je da oni čak ni nakon plastične deformacije ne mijenjaju svoju gustoću i početnu strukturu. To je bilo moguće jedino ako pri deformaciji materijala čitav sloj atoma klizi uzduž jedne, kristalne ravnine nazvane ravnina klizanja (*slip plane*, slika 8 (b)). Međutim, nije postojao niti jedan model koji bi objasnio tu pojavu, a koji bi se slagao s dotad poznatim modelima strukture kristala.



**Graf 1** Ovisnost naprezanja  $\sigma$  o deformaciji  $\varepsilon$  u tipičnom duktilnom materijalu. Označene su karakteristične točke krivulje naprezanja. [9]

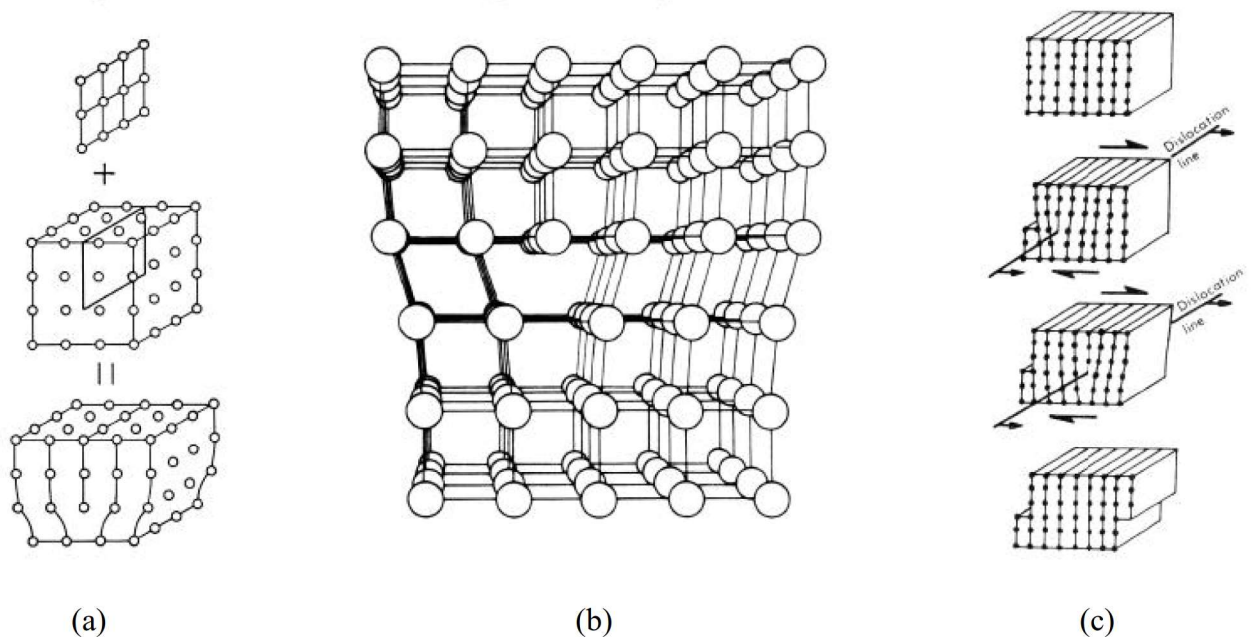


**Slika 8** (a) Shema monokristala u obliku cilindra na kojeg se djeluje silom razvlačenja  
 (b) Shematski prikaz stuba uočenih na površini monokristala  
 (c) Površina monokristala cinka opažena optičkim mikroskopom [7]



Kao objašnjenje 1934. godine predložen je koncept dislokacije, no postojanje dislokacija dokazano je tek 1953. kada su one primijećene na površini halogenida srebra. [10] Godine 1956. korištenjem elektronskog mikroskopa dislokacije su prepoznate kao defekt koji je uzrok plastične deformacije.

Postoji više vrsta dislokacija. Ako se zamisli umetanje kristalne poluravnine u kristalnu strukturu (slika 9 (a)), linija poluravnine u samoj unutrašnjosti kristala naziva se bridnom dislokacijom. Bridna je dislokacija okomita na smjer klizanja (slika 9 (c)).

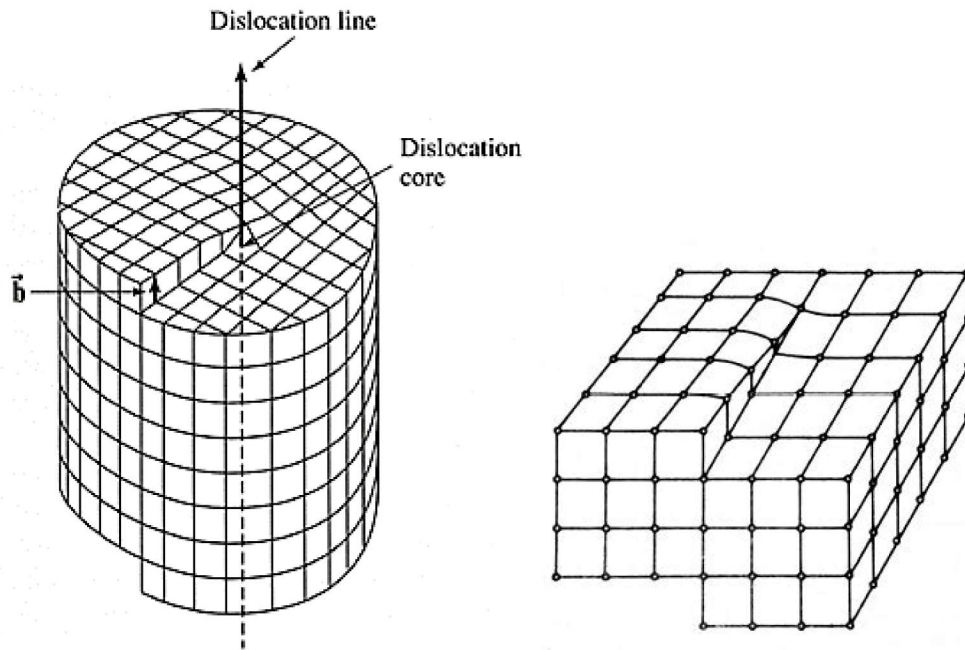


**Slika 9** (a) Prikaz kako se može zamišljati nastanak bridnih dislokacija. Stvarne bridne lokacije, naravno, ne nastaju takvim postupcima.

(b) Shema bridne dislokacije.

(c) Bridna je dislokacija okomita na smjer klizanja.

Vijčana dislokacija paralelna je sa smjerom smicanja. Za razliku od slučaja bridne dislokacije, u kristalu ne postoji dodatna atomska ravnina kristala. U stvarnosti ne postoje izolirani slučajevi bridnih ili vijčanih deformacija. Dislokacijske petlje koje postoje u kristalima jednim su dijelom bridne, drugim dijelom vijčane deformacije, a trećim su dijelom miješanog karaktera. Dislokacije započinju i završavaju na površini ili tvore zatvorenu liniju unutar kristala.



**Slika 10** Modeli vijčane dislokacije [7], [8]

### 2.2.3 DVODIMENZIONALNI I TRODIMENZIONALNI DEFEKTI

Plošni (planarni) defekti dvodimenzionalne su nepravilnosti kristalne rešetke, pogreške u slaganju ravnina. Svi stvarni kristali imaju plošne defekte jer nisu beskonačni – atomi na vanjskim plohama kristala nisu okruženi pravilnom kristalnom strukturom sa svih strana. Međutim, poznat je i niz drugih plošnih defekata, npr. granice kristalita, nepravilnosti u slijedu mrežnih ravnina, dislokacijski zidovi i dr.

Trodimenzionalni ili volumni defekt u čvrstim tvarima može biti šupljina, kristalić (zrno) druge faze ili materije (precipitati) i sl. Iako su volumni defekti mnogobrojni u običnim materijalima, njihovo je proučavanje zbog složenosti takvih pothvata slabije razvijeno.

## ZAKLJUČAK

Među čvrstim tijelima, a s obzirom na stupanj uređenosti, razlikuju se kristali i amorfne tvari.

Za proučavanje kristala pogodan je model idealnih kristala koji su zbog svog svojstva invarijantnosti na translaciju nužno beskonačni. S obzirom na to, u stvarnosti ne susrećemo idealne kristale. Osim toga, pokazano je da u stanju termičke ravnoteže kristali teže imati određeni ravnotežni broj defekata.

Defekti u kristalima mogu biti dinamički ili statički. Dinamički defekti zapravo su pobuđenja izazvana vanjskim utjecajima ili zbivanjima unutar samoga kristala. Statički defekti klasificiraju se s obzirom na broj dimenzija kroz koje se prostiru.

Jednodimenzionalni ili točkasti defekti u pravilu su atomi na neregularnim pozicijama. Ti atomi mogu biti tuđi (primjese) ili vlastiti. Opisan je pokus kojim je dokazano postojanje Schottkyjevih defekata, tj. praznina. Potom je pokazano da se ovisnost koncentracije Schottkyjevih, odnosno Frenkelovih defekata o energiji potrebnoj za stvaranje jednoga Schottkyjeva, odnosno Frenkelova defekta, respektivno, može opisati padajućom eksponencijalnom funkcijom. Istim je izračunima pokazano da broj Schottkyjevih i Frenkelovih defekata u materijalu raste s povišenjem temperature.

Važnu ulogu u proučavanju defekata materijala osim točkastih imaju i jednodimenzionalni, odnosno linijski defekti. To su dislokacije i one su uzrok plastične deformacije struktura pri velikim naprezanjima. Dislokacije mogu biti bridne ili vijčane. U stvarnim se uvjetima pojavljuju kombinirane dislokacije.

## LITERATURA

1. Ball, P. (2011). In retrospect: On the Six-Cornered Snowflake. *Nature* 480, 455. Raspoloživo na: <https://doi.org/10.1038/480455a> [pristupljeno: rujan 2021.]
2. Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Philadelphia, Pa: Saunders College.
3. Kittel, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. New York, NY: John Wiley & Sons.
4. Paul, A. (2013). Discussion of "The Development of the Concept of Vacancy-Mediated Substitutional Diffusion: The Important Contribution from Fredrick Seitz". *Metallurgical and Materials Transactions A*. Raspoloživo na <https://www.researchgate.net/>. [pristupljeno: rujan 2021.]
5. Simmons, R.O. and Balluffi, R. W. (1960). Measurement of the Equilibrium Concentration of Lattice Vacancies in Silver near the Melting Point. *Phys. Rev.*: 600-605. Raspoloživo na: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.119.600> [pristupljeno: rujan 2021.]
6. Berger, A. S., Seidman, D. N., & Balluffi, R. W. (1973). A quantitative study of vacancy defects in quenched platinum by field ion microscopy and electrical resistivity-I. Experimental results. *Acta Metallurgica*, 21(2): 123-135. Raspoloživo na: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90055-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90055-2) [pristupljeno: rujan 2021.]
7. Tonejc, A. (2011). Materijali za nastavu iz kolegija *Fizika nanomaterijala*. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet. Raspoloživo na: <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/FMS%20PDS%20Studij.html> [pristupljeno: rujan 2021.]
8. Šips, V. (1991). *Uvod u fiziku čvrstog stanja*. Zagreb: Školska knjiga.
9. Nicoguardo. (2020). *Stress strain ductile*. Wikipedia.org [pristupljeno: rujan 2021.]
10. J.M. Hedges & J.W. Mitchell. (1953). XLI. Some experiments on photographic sensitivity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 44:351, 357-388. Raspoloživo na: <https://doi.org/10.1080/14786440408520322> [pristupljeno: rujan 2021.]