

KRISTÁLYHIBÁK

Azokat a helyeket, tartományokat a kristályban, amelyekben az anyagi részecskék rendje nem olyan tökéletes, mint a térrácsban a rácspontoké, kristályhibának nevezzük. A kristályok felülete pl. olyan hely, ahol egy atomnak a környezete egészen más, mint egy olyané, amely a kristály belsejében foglal helyet. Egy felületi atomnak ugyanis nem lehet annyi legközelebbi szomszédja, mint amennyi a koordinációs szám. Ismeretes, hogy a kristályokban zárványok, üregek, idegen atomok vannak, ahol a környezet az ideális kristályhoz képest más.

A kristályhibák létét az vetette fel, hogy a kísérletileg mért szilárdsági adatok messze elmaradtak az elméletileg számítottaktól, amelyeket a kötési energiák és a kristályszerkezet ismeretében határoztak meg. Az ellentmondás úgy oldható fel, ha feltételezzük, hogy a szilárd anyagok nem egyetlen kristályból állnak, hanem sok összenőtt krisztallit halmaza, amelyen belül az egykristályok sem hibátlanok, hanem meglehetősen sok, különböző típusú hibát tartalmaznak. Azaz nem létezik az összes elméletileg feltételezhető helyen kémiai kötés, a rácselemek egy-egy pontban hiányoznak, sőt a hibás szerkezet egy-egy vonal vagy felület mentén koncentrálódik, amelyet diszlokációnak ill. felület jellegű hibának nevezünk. E két tényező: a szövetszerkezet és a kristályhibák elsősorban a mechanikai tulajdonságok romlásában játszanak döntő szerepet, de észrevehető hatásuk néhány villamos és optikai tulajdonság megváltozásában is. kristályhibák felosztása: pont, vonal(diszlokációk), térfogati, felületi hibák

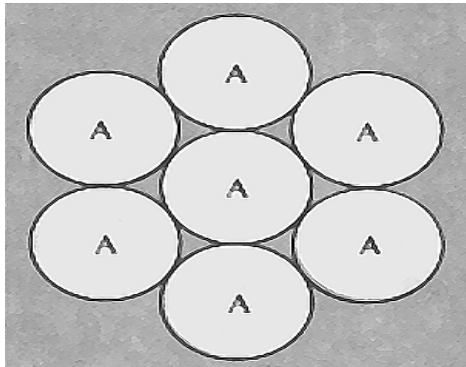
Rácsot összetartó erők

A kristályokat úgynevezett rácserők, vonzóerők tartják össze, amelyek különböző típusúak lehetnek. Azon kívül, hogy megakadályozzák annak szétesését, jellegük és nagyságuk alapvetően meghatározzák a kristály több tulajdonságát (hőtágulás, fajhő stb.) is.

A vonzóerők mellett fellépnek taszítóerők is. Amennyiben az atomokat közelítjük egymáshoz, az elektronhéjak elkezdenek egymásba préselődni. Mivel azok betöltöttek, a Pauli elv értelmében több elektron számára nincs hely, ami egy erős taszító kölcsönhatásban nyilvánul meg. A taszító potenciál az atomok közötti d távolság (rácstávolság) függvénye.

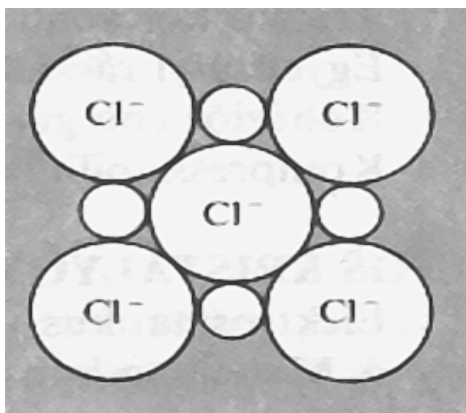
A legegyszerűbb kristályok zárt elektronhéjjal rendelkező anyagok (nemesgázok). A pozitív töltésű atom-mag és a negatív töltésű zárt elektronhéj tömegközéppontja egy pontba esik, így az atom kifelé elektromosan semleges. Valójában a rezgőmozgás következtében a szimmetrikus elektronhéjak torzulnak, dipólusok keletkeznek, melyek már elektrosztatikusan kölcsönhatásban vannak egymással. Ezek, az ún. van der

Waals erők, igen kicsinyek, melynek következtében a nemesgáz kristályok olvadáspontja alacsony (jóval kisebb a szobahőmérsékletnél).

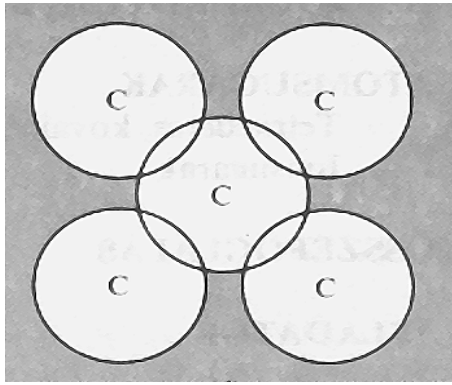


Ionos kristályok pozitív és negatív ionokból állnak. Akkor alakulnak ki, ha az egyik anyagnál csak egy – két, un. vegyértékelektron van, (pl. Na) míg a másikonál ugyanannyi hiányzik (pl. klór). A kötési energia az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatásból ered.

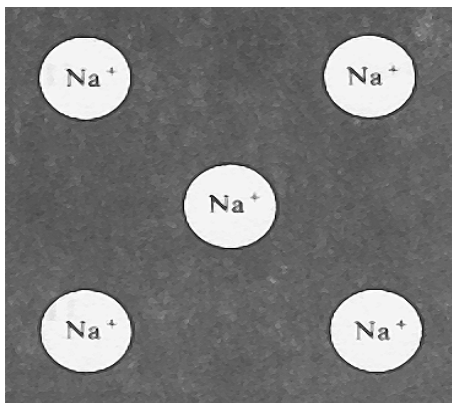
Az ionos kötés közepes erősségű kötés, így ezeknek a kristályok olvadáspontja szobahőmérsékleten, vagy közvetlen felette van.



A kovalens kristályokra az egyik legjellemzőbb példa a gyémánt. Ennél a kötésnél az atomok úgy törekednek zárt elektronhéjra, hogy kölcsönösen használják a szomszédok elektronjait is, a gyémántban a szén négy elektronja a négy szomszédos szénatom egy-egy elektronjával alkot zárt elektronhéjat. A kovalens kötés igen erős, ezért ezeknek a kristályoknak az olvadáspontja jelentősen meghaladja a szobahőmérsékletet. A kovalens kötés értelmezésére a kicserélődési energia szolgál.



Fémeknél a vegyértékelektronok leszakadnak az ionokról (pl. nátrium) és kollektívvá válnak, úgynevezett *elektron-gázt* alkotva. Mivel ebben az esetben minden elektron minden atomhoz és fordítva tartozik, ezért az elektrongáz úgy fogható fel, mint egy kiterjedt kovalens kötés és így a kötési energia a kicserélődési energia lesz.



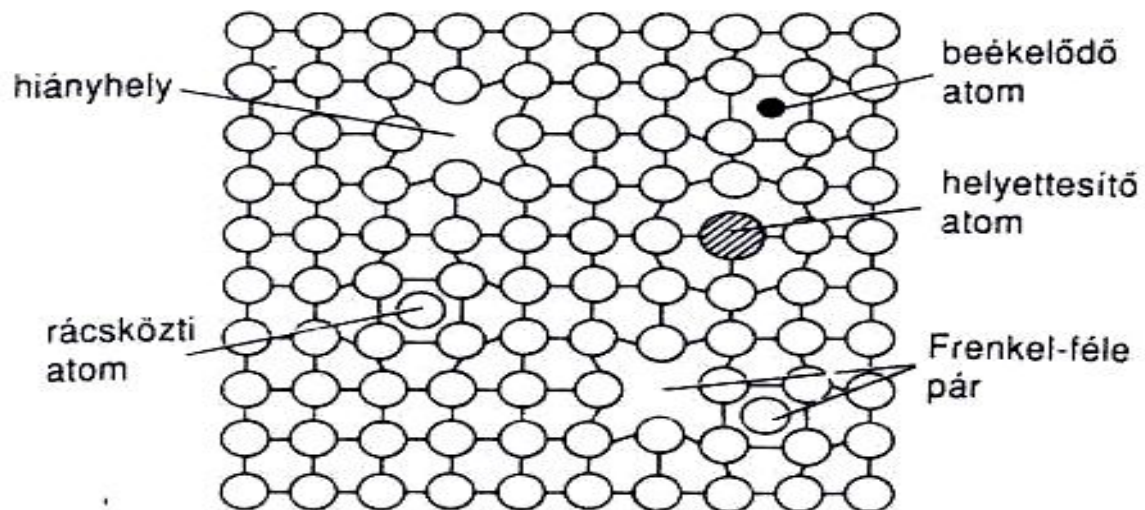
Ponthibák keletkezése

- képlékeny alakváltozás
- nem egyensúlyi hűtés
- részecske besugárzás (gyors neutron $\rightarrow$ hibakaszád)

Termikus ponthibák eltűnése

diffúziós mozgás

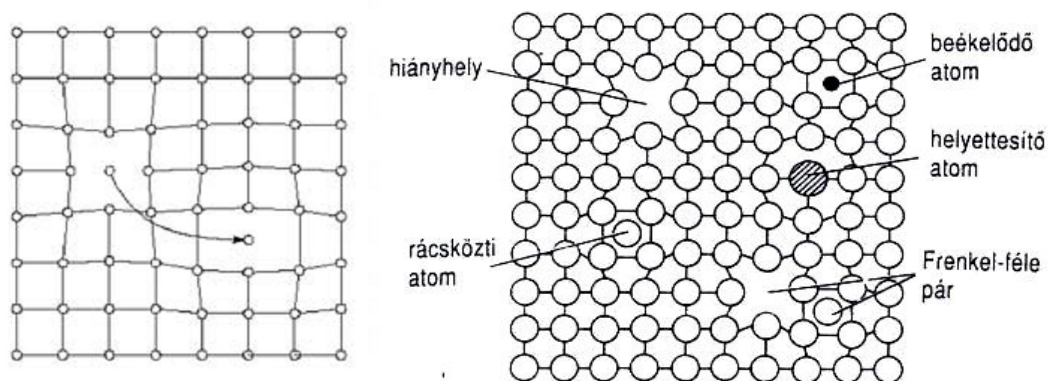
- szemcsehatár
- éldiszlokáció extrasík (kúszás)



A pontszerű hibák több módon jöhetnek létre. A két természetes alapeset:

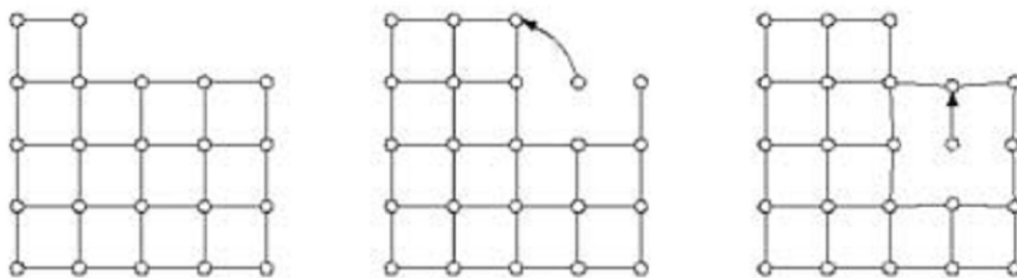
- egy rácspont helye üresen marad: vakancia ez a Schottky féle hiba
- egy rácselem elhagyja a helyét és egy nem egyensúlyi pozícióba kerül, helyén vakancia marad, ez a Frenkel féle hiba. Ezeket és néhány változatukat mutatja a .13. ábra.

Frenkel-mechanizmus



Wagner-Schottky mechanizmus

Az üres rácshely a kristályhatáron keletkezik és diffúzió révén jut a kristály belsejébe. A W-S-hiba keletkezésének sokkal nagyobb a valószínűsége, mint a Frenkel-hibának.



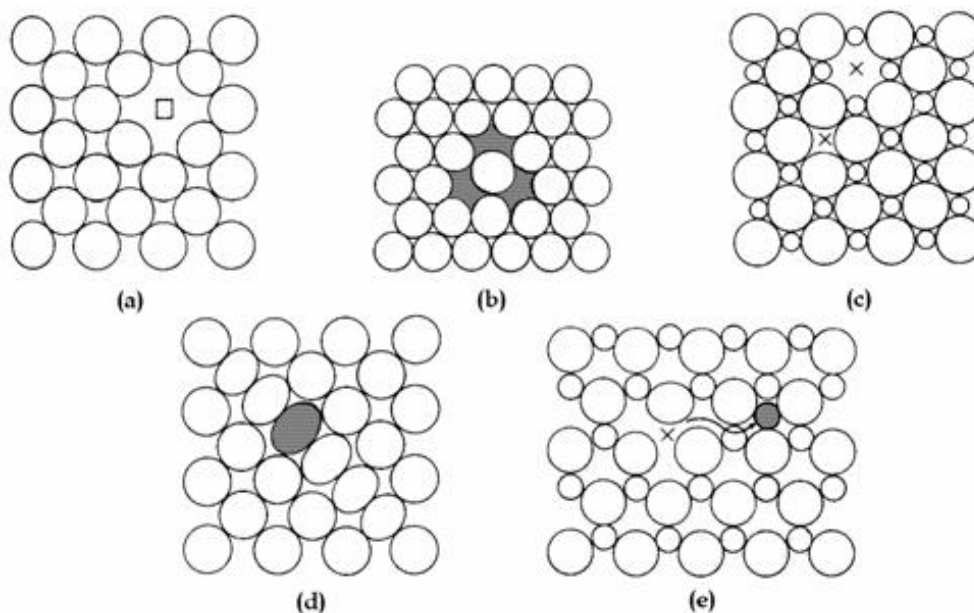
Természetesen a hibahelyek folyamatosan vándorolhatnak a kristályban, megszűnhetnek, újra keletkezhetnek.

Minden hőmérséklethez tartozik egy egyensúlyi hibakoncentráció, ennél kevesebb nem lehet a kristályban, több természetesen igen, ez az anyag hőmultjától, előállítási körülményeitől függ. A hibahelyek száma $n_{\text{ü}}$ az alábbi módon adható meg.

$$n_{\text{ü}} = N e^{-\frac{E_{\text{ü}}}{RT}}$$

N_i : az összes rácspont száma

$E_{\text{ü}}$: az üres hely keletkezésének aktiválási energiája



13. ábra

A hibahelyeknek a mechanikai tulajdonságuk rontásán kívül fontos szerepük van a szilárd anyagokban folyó transzportfolyamatok elősegítésében. A diffúzió leggyakoribb módja, hogy a diffúziós akkor lép tovább, ha mellette egy üres hely keletkezett.

A pontszerű hibákon túl a szabályos rend kiterjedését vonalszerű hibák is akadályozhatják. Ezeket diszlokációnak nevezzük. Két legjellegzetesebb képviselőjük az él és a csavardiszlokáció. (14. ábra). Éldiszlokáció alakulhat ki kristályhatárokon, ahol a két szemcse dőlt határ mentén érintkezik egymással. Csavardiszlokáció esetén nincs egyértelmű csúszósík, ezért $\Rightarrow$ mozgékony.

A diszlokációk a fizikai és kémiai környezeti hatásokra megváltoznak a szilárd testben. Hőmérséklet emelkedésének hatására, vagy képlékenyalakítás hatására a számuk és elhelyezkedésük is megváltozik. Ezért fontos szerepet játszanak az anyagok tulajdonságainak vizsgálatában, az anyagok szerkezetének változtatásakor (pl. edzéskor mindkét behatás éri az anyagokat). Kialakulásuk egyik oka a nem tökéletes, nem egyensúlyi kristálynövekedés. Gyors lehűtés, nagy szemcsenövekedési sebesség esetén nyilván sok diszlokáció keletkezik. Nő a diszlokációk koncentrációja fémek hidegalakítása során is, aminek következtében az anyag keményebb, ridegebb lesz. Hőkezeléssel, melegalakítással a hibahelyek száma csökkenthető. A diszlokációkat a Burgers vektorral jellemezhetjük, amelyet úgy kapunk, hogy a rácsban egy téglalap körüljárásakor minden irányban azonos számú rácspontot számolunk le. Ha visszaértünk a kiindulási helyre, nincs diszlokáció, ha nem, a kezdőtől a végpontba húzott vektor lesz a Burgers vektor. Iránya és nagysága is jellemző a hibára. Ellentétben a pontszerű hibákkal, a diszlokációk már nem elkerülhetetlen részei a szilárd szerkezetnek.

Diszlokációk alapvető tulajdonságai

- Diszlokáció: elcsúszott és nem elcsúszott részek határa
- Lineáris (lehet görbe)
- Felületen kezdődik és végződik, kristályban záródó görbe
- Az elmozdulás mértéke a diszlokáció egésze mentén állandó
- Burgers vektor a legsűrűbb irányban fekszik és $b = d$

Diszlokációk mozgásának szabályai

Diszlokáció csak abban a síkban tud csúszni amelyben a vonala és a Burgers vektora fekszik.

$\Rightarrow$ Éldiszlokáció: 1 sík

⇒ Csavardiszlokáció: ∞ sík (elméletileg)

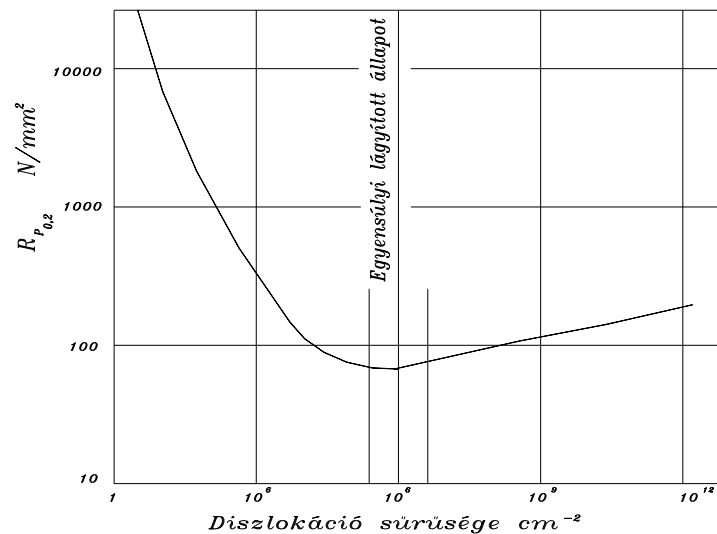
Diszlokáció mozgása mindig a legsűrűbb síkban és a legsűrűbb irányban történik. ⇒ **Csúszási rendszerek**

Csúszósík váltás

Csavar → keresztcsúszás

Él → mászás → kúszás (tartós folyás, creep) → üregek a szemcsehatáron

A diszlokáció-sűrűség hatása a szilárdságra



Diszlokációk kölcsönhatása

Ellentétes előjelű él-, sodrású csavardiszlokációk kioltják egymást.

Ellentétes előjelű diszlokációk kölcsönhatása:

$\theta = 45^\circ$ egyensúly

$\theta < 45^\circ$ taszítás

$\theta > 45^\circ$ vonzás

Azonos előjelű diszlokációk kölcsönhatása:

sorba rendeződnek ⇒ kisszögű szemcsehatár

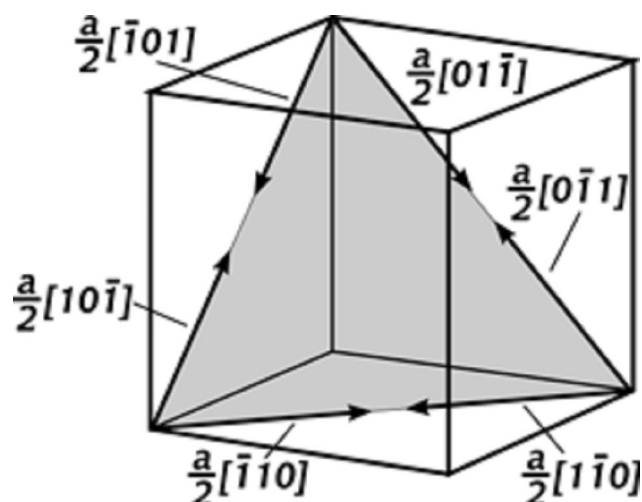
Egyesülhetnek, felbomolhatnak

(Energetikai feltétel)

$b_1 b_2 < 0$ (tompaszög) ⇒ egyesülnek

$b_1 b_2 > 0$ (hegyesszög) ⇒ felbomlik

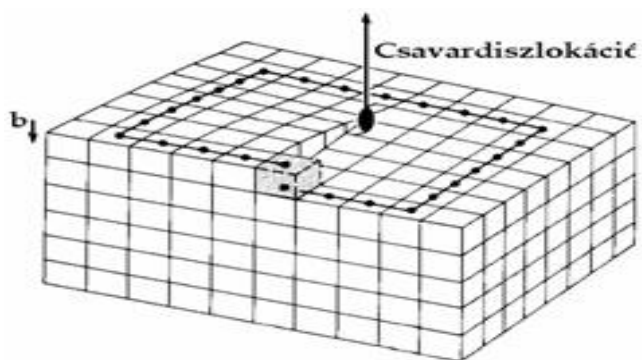
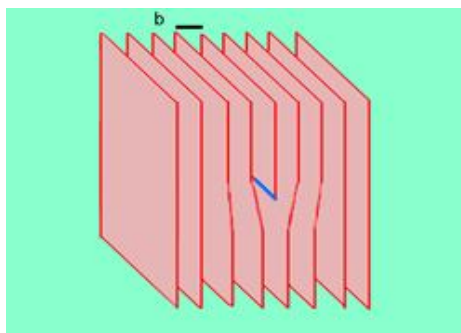
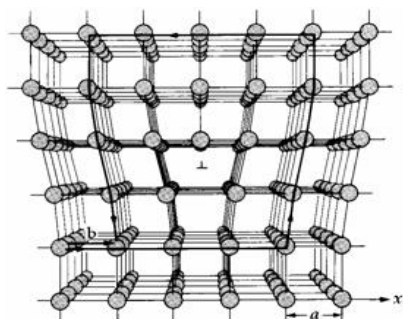
Lehetséges elcsúszások, FKK (111)



A diszlokációk környezetében az anyag némi többletenergiával rendelkezik, aminek következtében pl.

- könnyebben elmozdulhatnak atomsíkok, azaz pl a képlékeny alakítás itt fejti ki a hatását,

- kémiaiilag aktívabb az anyag, így pl. a diszlokációk mentén gyorsabb az oldódás, korrodeálódás,

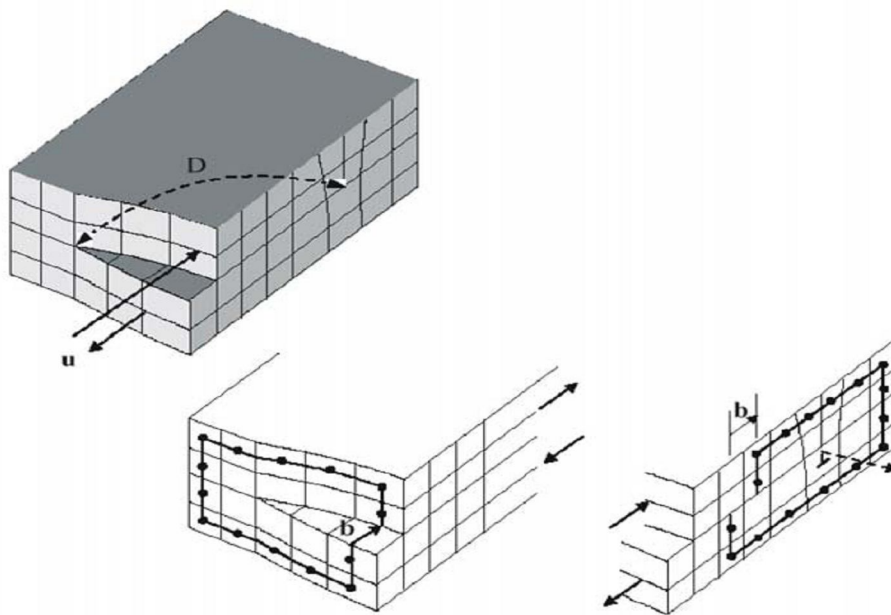


14. ábra

- változnak a villamos tulajdonságok, mert deformálódik a fémionok által létrehozott periodikus tér, és zavart szenved az elektronok terjedése. (ld. Brillouin zónák, elektromos jellemzők). Ezért pl. a nagy alkatrész-sűrűségű, kristályos félvezető eszközöket csak hibátlan diszlokációmentes kristályokból lehet gyártani.

A diszlokációk jobb minőségű fénymikroszkóppal már észlelhetők, de csak akkor, ha előhívtuk azokat. A megfelelő maratószer a diszlokációk mentén mélyebb barázdát old ki az anyagból, mint a hibátlan felületből, így az (különösen ferde megvilágításnál) már láthatóvá válik. Mennyiségüket a diszlokációs-sűrűséggel jellemezhetjük, ami az 1 cm^2 -es felületet metsző diszlokációk számával adható meg.

Összetett diszlokáció



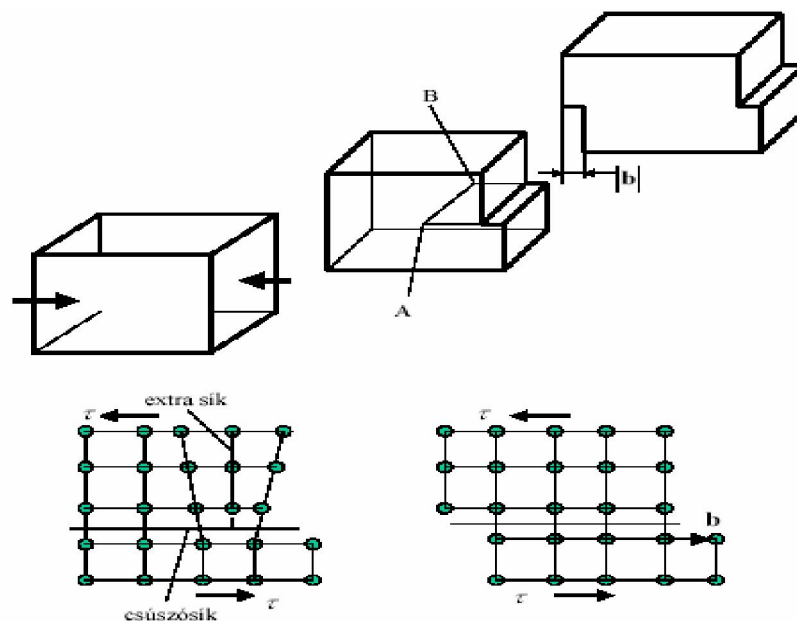
Diszlokációk jellemzői

- A diszlokáció vonala vagy a kristályban záródó görbe, vagy annak a felületén kezdődik és ott is végződik.
- A diszlokációt a Burgers-vektora jellemzi.
- Az éldiszlokáció Burgers-vektora merőleges a diszlokáció vonalára.
- Az éldiszlokáció látszólag egy félsík beékelődése.
- A csavardiszlokáció Burgers-vektora párhuzamos a diszlokáció vonalával. A csavardiszlokáció mozgékonyabb, mivel nem tartozik

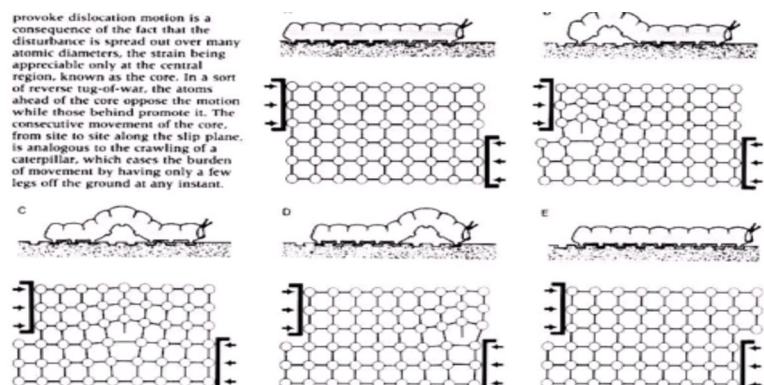
- adott csúszósíkhhoz.
- Ugyanabban a síkban mozgó ellentétes éldiszlókációk, illetve közös tengelyű ellentétes sodrású csavardiszlókációk találkozásuk esetén megsemmisítik egymást.
- Az elmozdulás mértéke a diszlókáció egésze mentén állandó.
- Burgers vektor a legűrűbb irányban fekszik és $b = d$.

Diszlókációk és a képlékeny alakváltozás kapcsolata

Képlékeny alakváltozás $\Leftrightarrow$ diszlókációk mozgása



A diszlókációk és a hernyó mozgásának analógiája

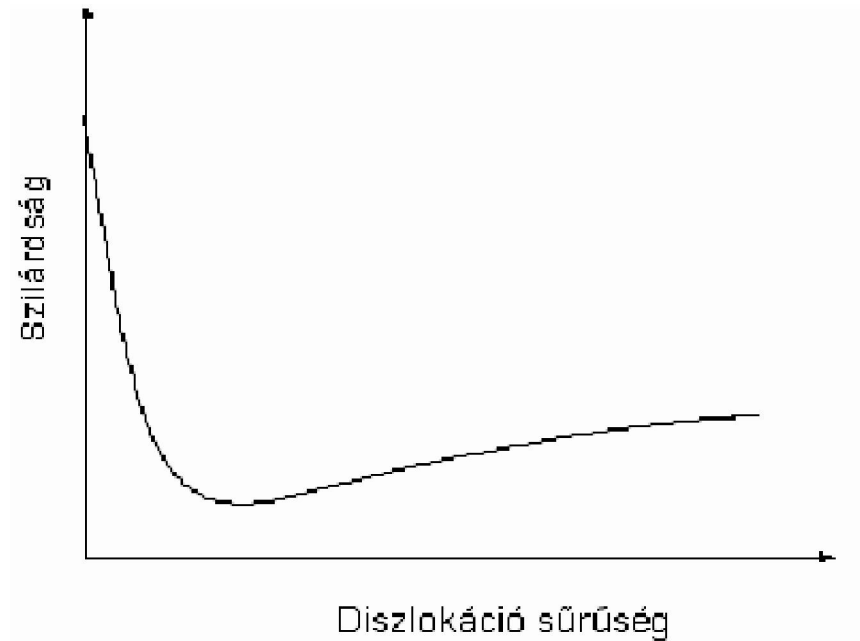


Diszlokációsűrűség változása képlékeny alakváltozás során

Lágyított: 10^{10} - 10^{11} m^{-2}

Alakított: 10^{14} - 10^{16} m^{-2}

(alakítási keményedés)



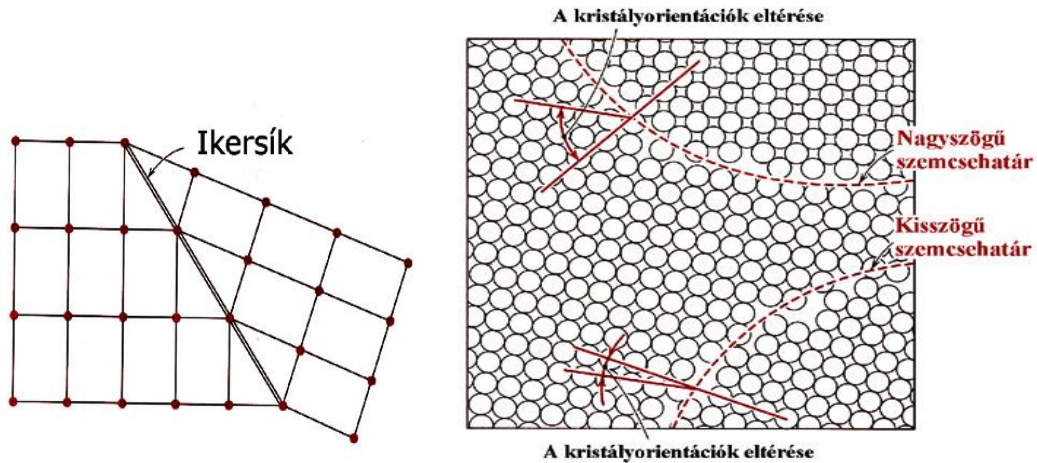
Csúszási rendszerek

Kristály szerkezet	Csúszó sík	Csúszási irány	Nem párhuzamos síkok száma	Síkonkénti csúszási irány	Csúszási rendszerek száma
p.k	$\{100\}$	$\langle 100 \rangle$	3	2	$6=3 \times 2$
u.k.k	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$	6	2	$12=6 \times 2$
f.k.k	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$	4	3	$12=4 \times 3$
hex	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	1	3	$3=1 \times 3$

Kristályfelület

- A kristályfelületen lévő atomok nagyobb energiájú helyzetben vannak, mint a kristály belsejében lévők, mivel nem jön létre minden irányban atomi kötés.
- A felület energiaszintje csökken, ha a felülethez új atomok kapcsolódnak.
 - Oxidréteg kialakulása
 - Kémiai reakciók

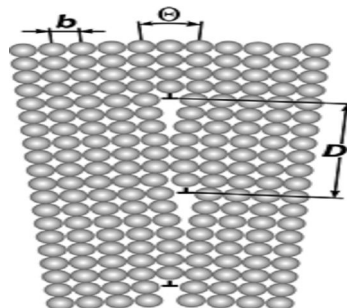
Felületszerű hibák



Kétdimenziós határok, amelyek olyan tartományokat választanak el, amelyeknek a két oldalán különböző orientációjú, illetve különböző rácsszerkezetű részek találhatók. Mivel a felületszerű hibák mentén az atomi kötések rendje nem teljesen szabályos mint a kristály belsejében), ezért ezen felületek energiája növeli a rács szabadenergiáját.

Felületszerű hibák

- Makrofelület
 - Szemcsehatár (nagyszögű, kisszögű)
 - Fázishatár (inkoherens, szemikoherens, koherens)
 - Ikersík
 - Rétegződési hiba
- Szemcsehatár**

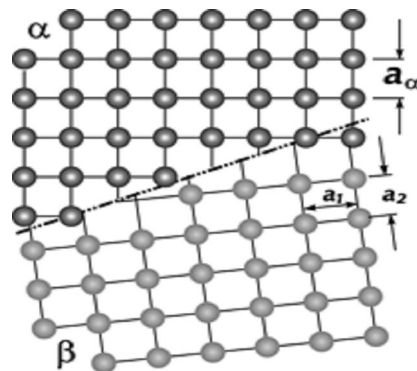


Fázishatár

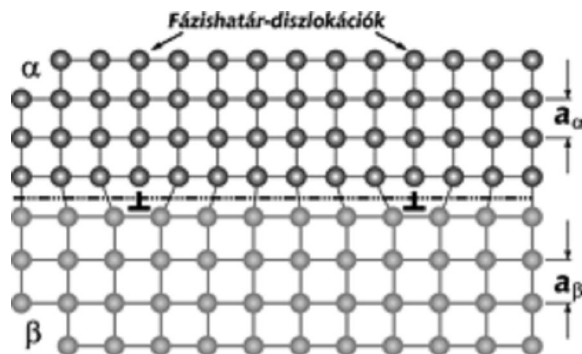
Fázishatár: Két különböző fázis közös felülete.

- Inkoherens
- Szemikoherens
- Koherens

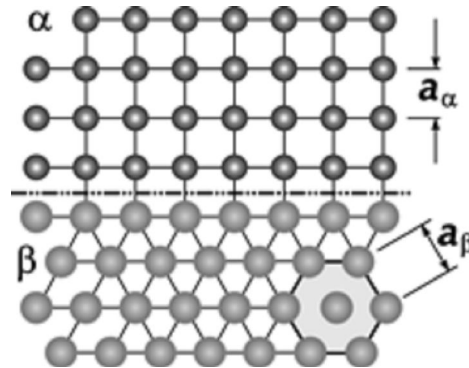
Inkoherens



Szemikohereus

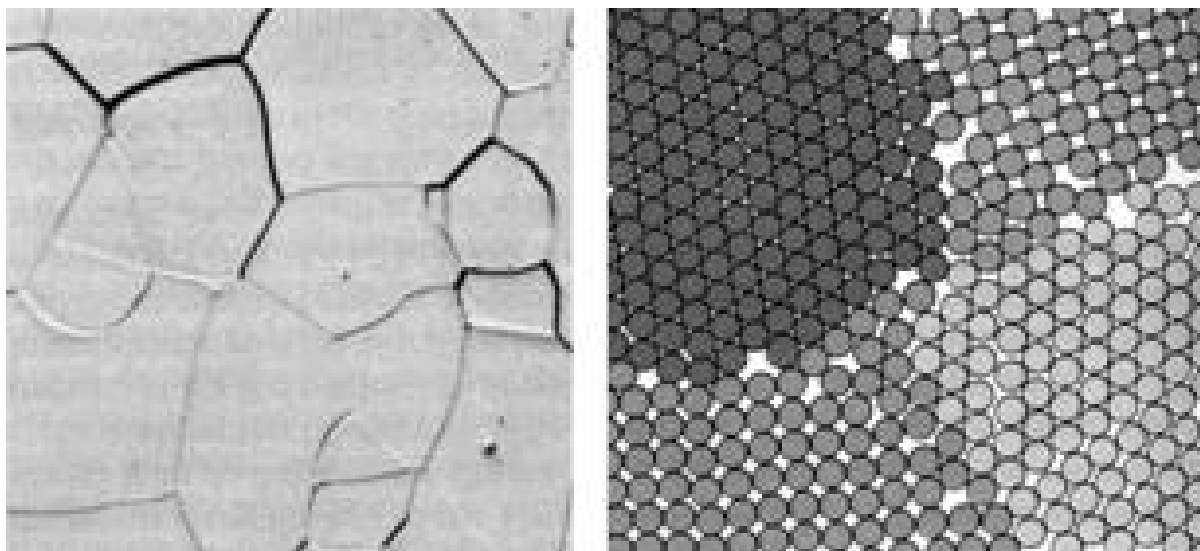


Kohereus



Kétdimenziós hibának tekinthető a kristály (ill. a krisztallit) felülete, hiszen a határfelületen lévő atomok környezete ugrásszerűen megváltozik. (15. ábra)

A felületen levő atomok energiája mindig nagyobb, mint a szemcse belsejében levők. Ennek hasonlóak a következményei (villamos, kémiai tulajdonságokra nézve) mint a diszlokációknak.

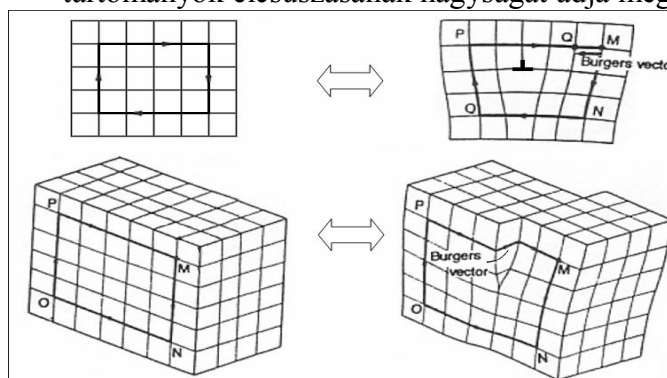


15.

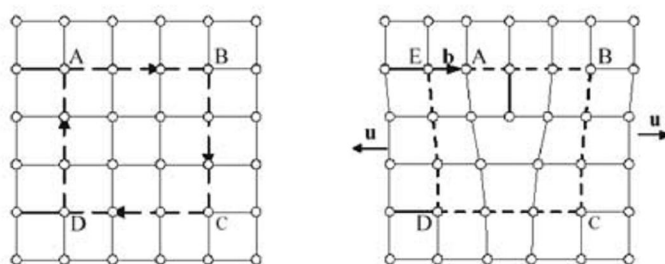
Kristályhiba: A kristálynak olyan része, melyben az atomok nem illeszkednek szabályos rendben.

Diszlokáció: Jellegzetes vonalmenti kristályhiba, rendszerint egy síkon az elcsúszott és az el nem csúszott tartományok határa.

Burgers-vektor: A diszlokációt jellemző vektor, mely a diszlokáció környezetéhez tartozó tartományok elcsúszásának nagyságát adja meg.

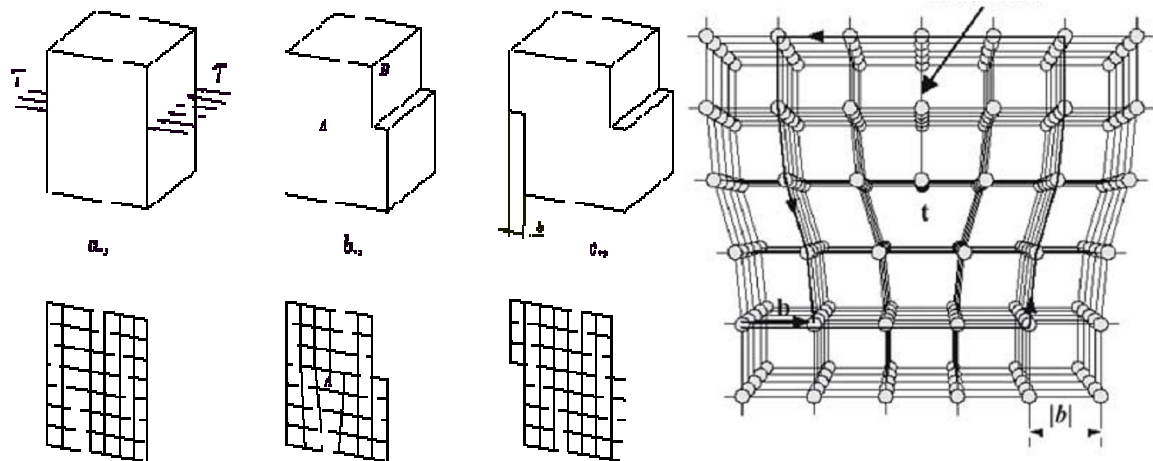


Burgers-kör: Egy diszlokáció körül húzott vonal, melyre translációs vektorok illeszkednek, melyek geometriai összege nulla. Amennyiben ilyen feltételek mellett a kör nem záródik, akkor diszlokációt tartalmaz, melynek Burgers-vektora a záróvektor. A diszlokációt jellemző vektor, mely a diszlokáció környezetéhez tartozó tartományok elcsúszásának nagyságát adja meg. Meghatározásának módja: Burgers-körüljárási szabály.

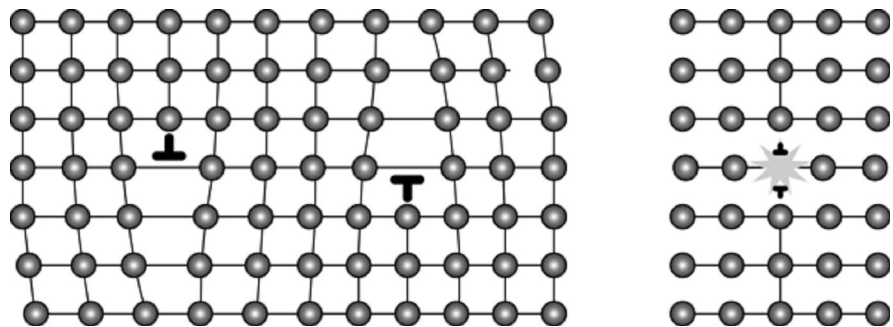


Éldiszlókáció: A diszlókáció Burgers-vektora merőleges a diszlókáció vonalára.

extra sík



Éldiszlókációk eltűnése



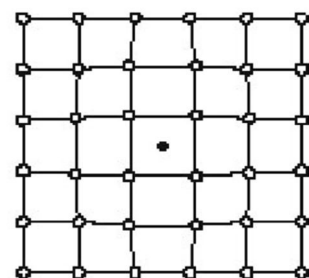
Csavardiszlókáció: A diszlókáció Burgers-vektora párhuzamos a diszlókáció vonalával.

Diszlókációsűrűség: Az egységnyi felületet metsző diszlókációk száma.

Ponthiba: Kristályhiba, melynek kiterjedése minden irányban nem több mint 5-10 atom-átmérőnyi.

Üres rácshely: Ponthiba a kristályban, ahol valamilyen rácspontból az atom hiányzik.

Intersztíciós atom: Ponthiba, amit az okoz, hogy olyan helyen van atom, ami nem rácspont.



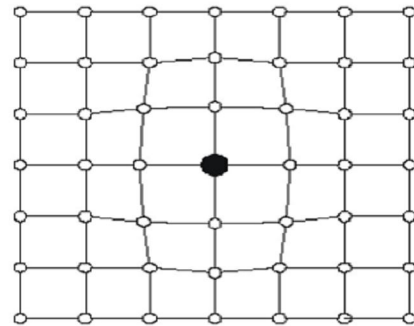
Frenkel-hibapár: Egy üres rácshely és egy interstíciós atom a kristályban, melynek távolsága túl nagy ahhoz, hogy megsemmisítsék egymást.

Diszlokációk csúszása: A diszlokációk elmozdulása a csúszósíkjukon.

Diszlokációk mászása: Az éldiszlokációnak a csúszósíkjára merőleges mozgása.

Termikus hiba: Olyan kristályhiba, melynek egyúli számát a hőmérséklet határozza meg.

Szubsztitúciós atom: Idegen atom az alapfém atomjának helyén.



Szilárd oldat: Olyan ötvözet, melyben az ötvöző atomok beépülnek az alapfém rácsába. Ha helyettesítik azt, akkor szubsztitúciós, ha rácshézagba illeszkednek, akkor interstíciós a szilárd oldat.

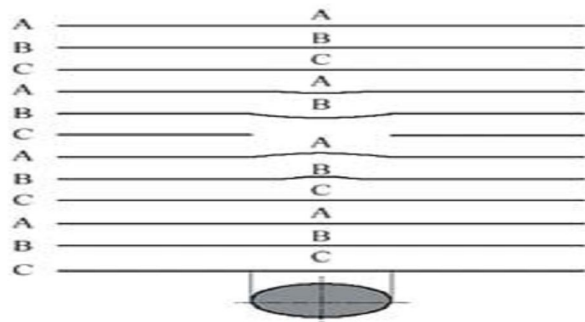
Krisztallithatár: Két azonos fázisú, de eltérő orientációjú krisztallitot elválasztó felületi hiba.

Szubhatár: Krisztallithatár, $0 < 5^\circ$ -os orientációeltéréssel.

Összefüggő vagy koherens fázishatár: Két fázis közös határa, melyben minden rácspont szabályos rácspontja mindkét fázisnak.

Ikersík: A kristályon belül olyan sík, melynek két oldalán a rácspontok egymásnak tükörképei.

Rétegződési hiba: Olyan felületi hiba, melyben a párhuzamos kristálysíkok szabályos sorrendje megbomlik.



Mikrorepedés: Mikrorepedés keletkezik, amikor a belső atomi kötések felszakadnak, s új felület jön létre. Ilyen hiba jöhet létre szemcsehatárok és más kristályhibák környezetében.