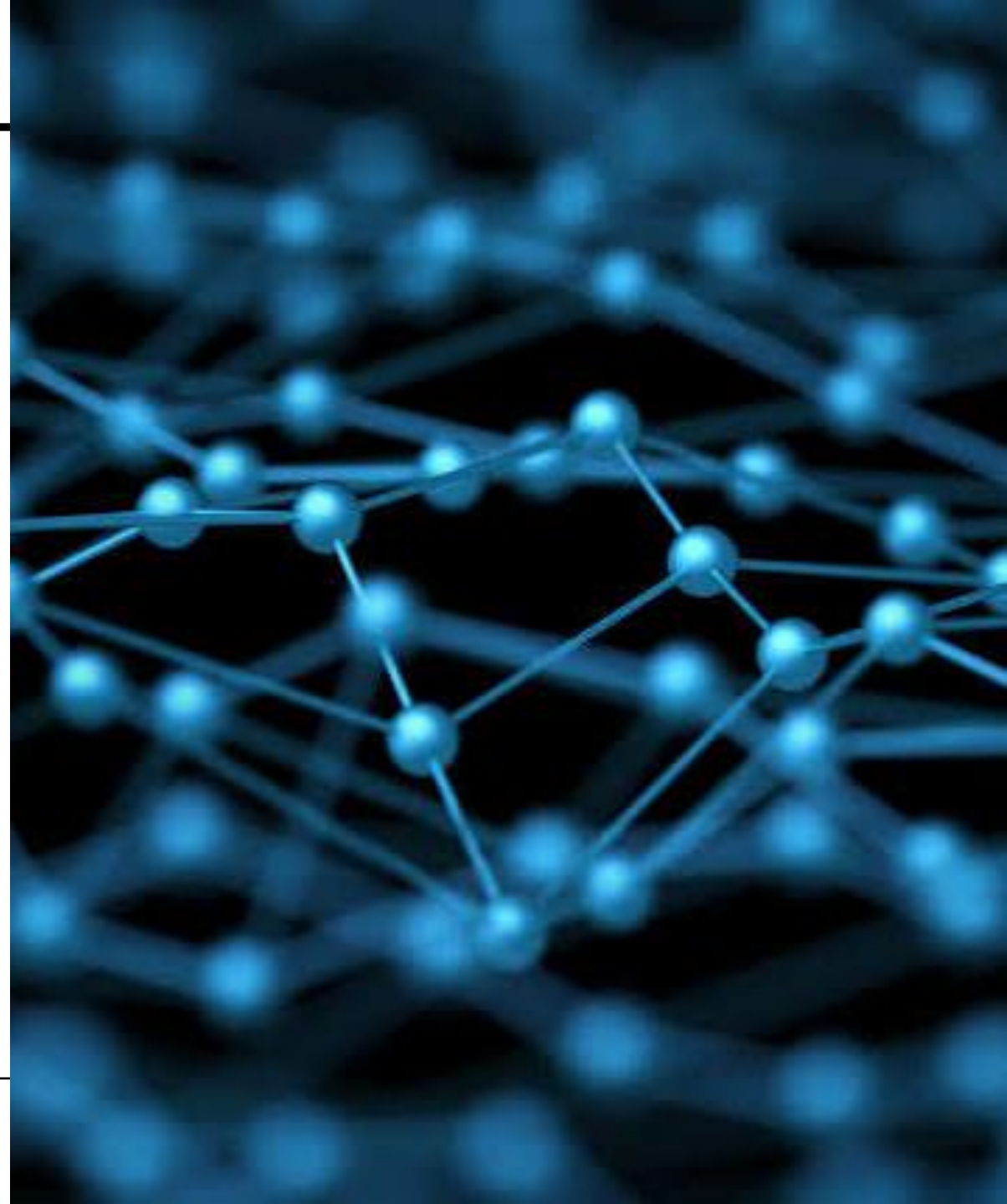

FYZIKA KONDENZOVANÉHO STAVU

2. prezentace



Krystalické látky

- **Základní pozorování**

- Přírodní minerály jsou často ohraničeny pravidelnými rovinnými plochami
- 1784 - R.J. Haüy – předpokládal, že krystaly jsou sestaveny z elementárních stavebních dílů
- Pravidelnost tvaru je důsledkem vnitřního pravidelného uspořádání na dlouhou vzdálenost



Krystalová mřížka

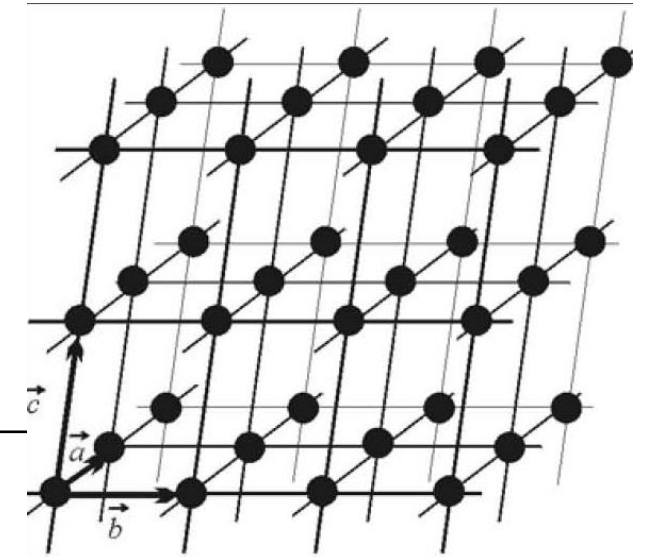
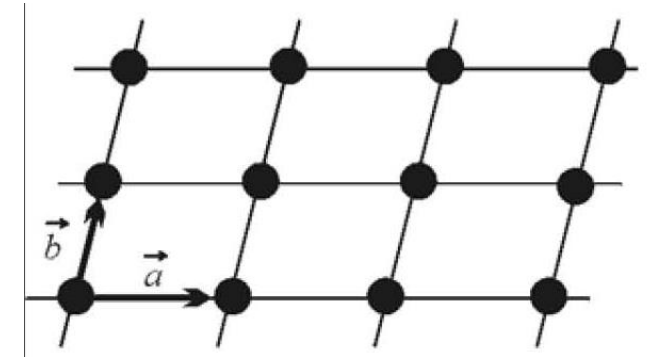
- **Translační symetrie**

- Krystalovou mřížku generujeme translacemi

$$\vec{t}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c},$$

kde $n_i \in \mathbb{Z}$ a $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, tzv. mřížkové vektory neleží v jedné rovině

- Výchozí bod a všechny jeho obrazy vytvořené translacemi nazýváme mřížkovými body
- Vzor je invariantní vůči translaci $\vec{t}_n$
- V krystalických látkách translační symetrie platí pro každou měřitelnou lokální fyzikální veličinu, např. pro hustotu elektronů $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{t}_n)$



Volba translačních vektorů

Vzhledem k pravidelnému uspořádání atomů není volba primitivních vektorů jedinečná. Více sad vektorů může generovat stejnou mřížku. Ne všechny volby však představují platný „primitivní“ vektor.



Požadavek na minimální objem

Sada vektorů (a_1, a_2, a_3) je považována za primitivní pouze tehdy, pokud rovnoběžnostěn, který překrývají, má **minimální možný objem**.



Co to zajišťuje?

Celočíselné lineární kombinace těchto vektorů mohou dosáhnout **všech** ekvivalentních bodů v mřížce, a ne méně.



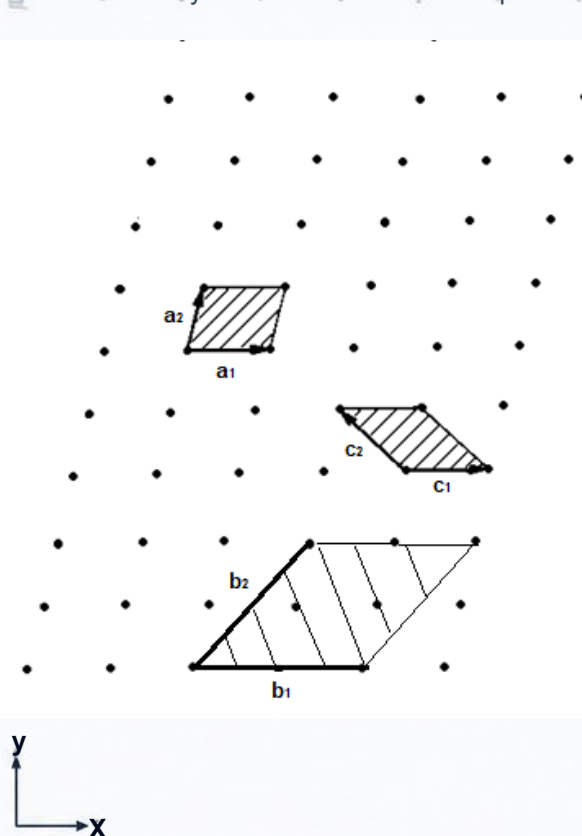
Konvenční volba

Je také konvenční volit vektory s **nejmenší možnou délkou**, které splňují tuto podmínku

2D krystalová mřížka: různé volby translačních vektorů

Jedna možnost dává rovnoběžník s minimálním objemem.

Jiná možnost vytváří větší rovnoběžník a přeskakuje body mřížky.

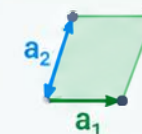


Minimální objem (správně)

Primitivní vektory:

$$a_1 = (1, 0), a_2 = (0, 1)$$

$$\text{Area} = |a_1 \times a_2| = 1$$

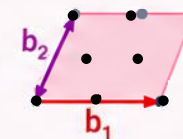


✗ Větší objem (chybně)

Primitivní vektory:

$$b_1 = (3, 0), b_2 = (1, 2)$$

$$\text{Area} = |b_1 \times b_2| = 6$$

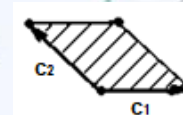


i Další možná volba

Primitivní vektory:

$$c_1 = (1, 0), c_2 = (-1, 1)$$

$$\text{Area} = |c_1 \times c_2| = 1$$

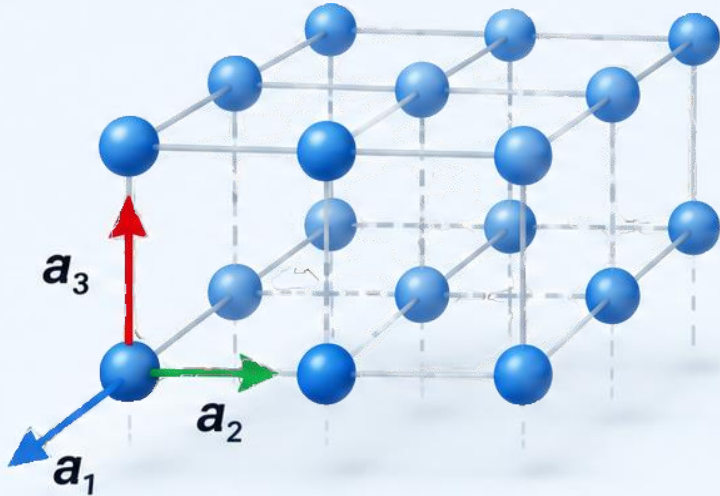


Primitivní vektory generují mřížku s **nejmenší možnou plochou** rovnoběžníku.

Krystalová **struktura**

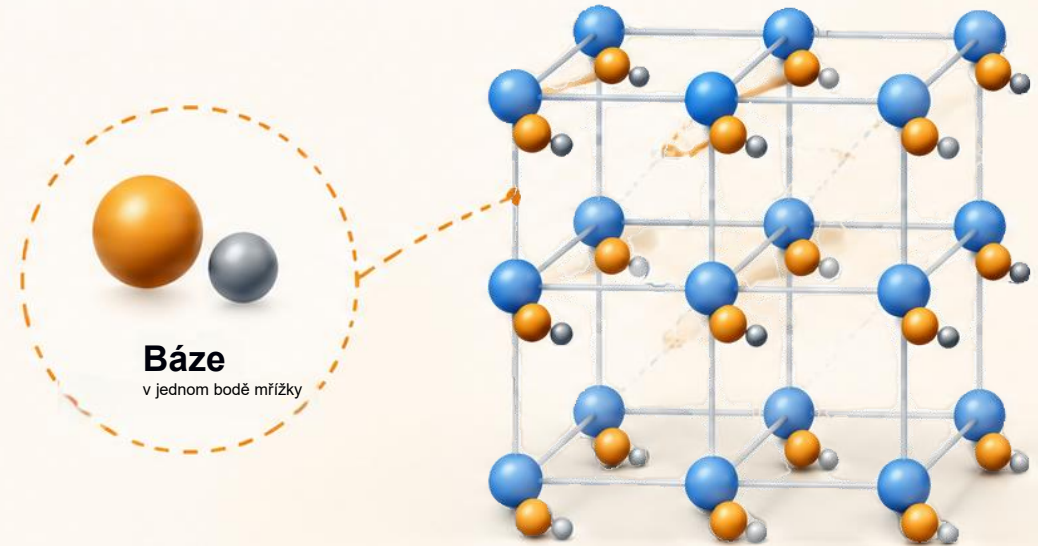
1 Bravaisova mřížka

Uspořádání nekonečného počtu bodů, vytvořené translačními vektory. Body mají stejné a stejně uspořádané okolí. Jedná se o čistě matematický koncept popisující periodicitu krystalu.



2 Báze

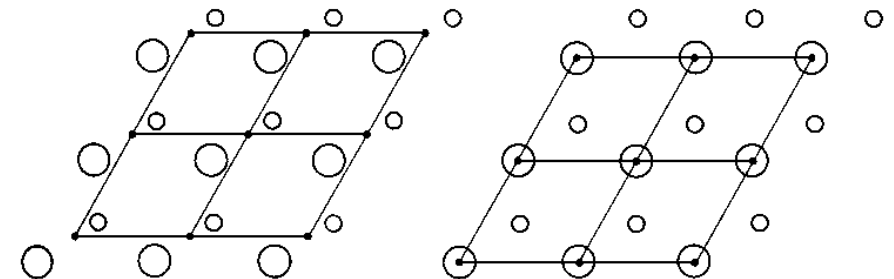
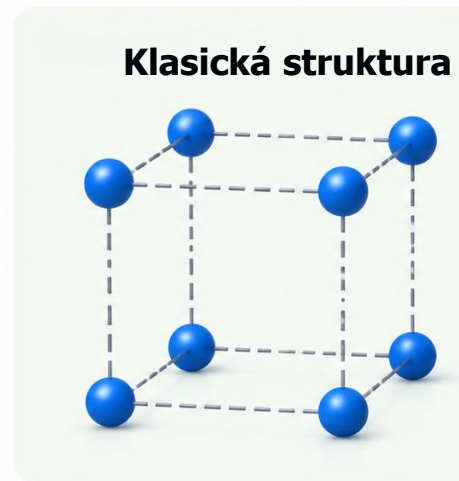
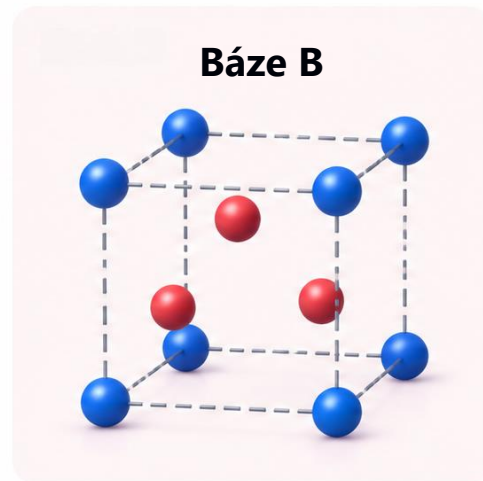
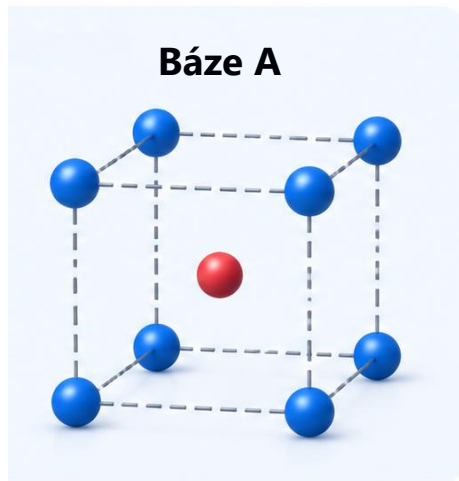
Skupina jednoho nebo více atomů spojená s Bravaisovou mřížkou. Uspořádání a složení báze jsou identická v každém bodě mřížky.



Krystalová struktura = Bravaisova mřížka + Báze

Krystalová **struktura**

- Krystalová **struktura** = mřížka + báze
 - Báze je skupina atomů s pravidelným uspořádáním
 - Mřížka je množina bodů, které mají stejné a stejně uspořádané okolí → volba počátku mříže je libovolná
 - Počátek mřížky nemusí být vždy ve středu atomů

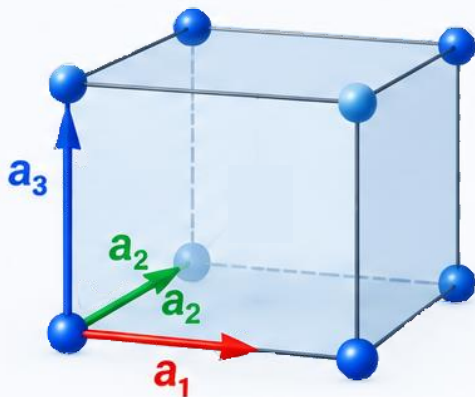


Elementární buňka: Definování opakující se jednotky

Elementární buňka je oblast, která při opakované translaci o všechny mřížkové vektory zcela vyplní prostor bez překrývání. Existuje několik způsobů, jak elementární buňku definovat.

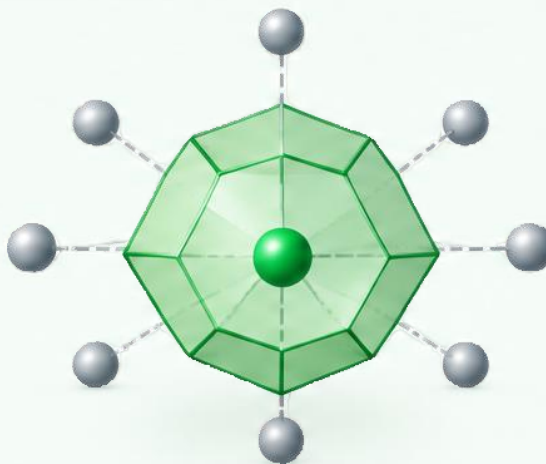
1 Primitivní buňka

Nejjednodušší, obsahující právě jeden mřížkový bod. Nejčastěji je to rovnoběžník určený primitivními vektory, ale jeho tvar může být složitý.



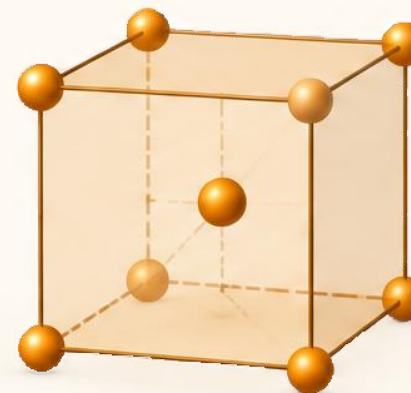
2 Wigner-Seitzova buňka

Oblast prostoru kolem daného mřížového bodu, která je k tomuto bodu blíže než k jakémukoliv jinému mřížovému bodu. Vždy vykazuje úplnou bodovou symetrii příslušné Bravaisovy mřížky.



3 Centrovaná buňka (Bravaisova buňka)

Větší, nepřimitivní buňka, která lépe odráží celkovou symetrii daného krystalu. Obsahuje více než jeden mřížkový bod (např. ve středu nebo na plochách).

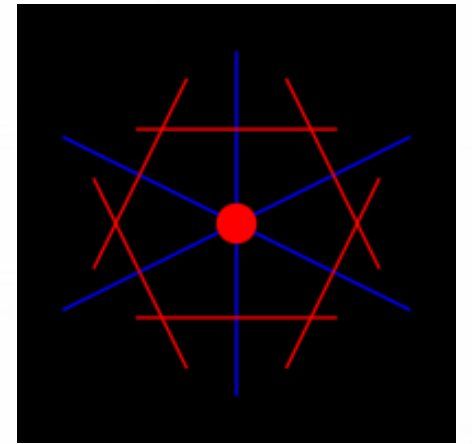


Konstrukce Wigner-Seitzovy buňky

Wigner-Seitzova buňka je konstruována **Dirichletovou metodou**.

Výsledkem je vysoce symetrická primitivní buňka pro jakoukoli Bravaisovu mřížku.

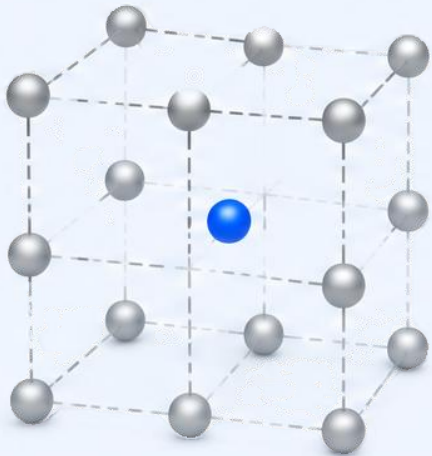
Výhoda – elementární buňka bude obsahovat i **elektronový obal atomu**.



Postup

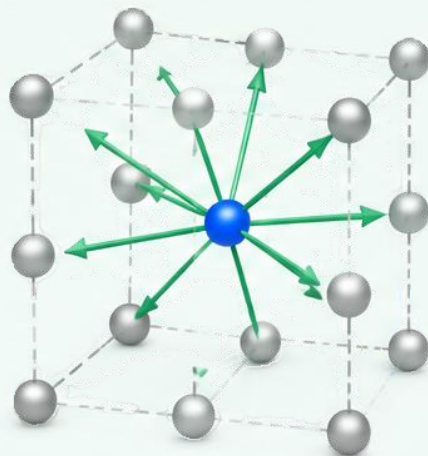
1

Vyberte jeden bod mříže



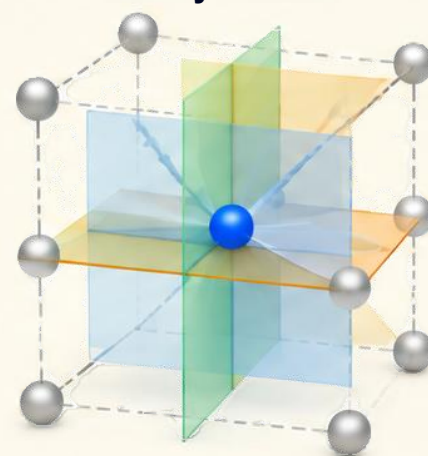
2

Nakreslete všechny vektory spojující tento bod s nejbližšími sousedy



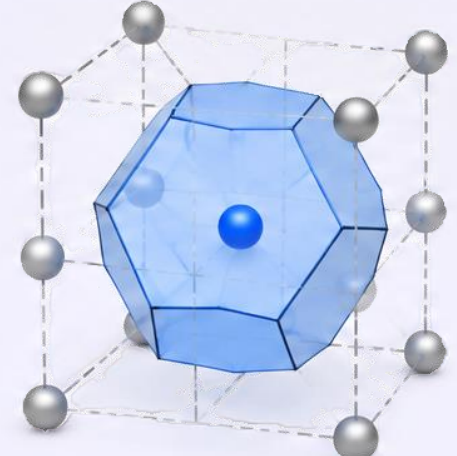
3

Sestrojte roviny které jsou kolmé k těmto vektorům a procházejí jejich středy.



4

Nejmenší uzavřený objem (nebo plocha) kolem výchozího bodu je Wigner-Seitzova buňka.

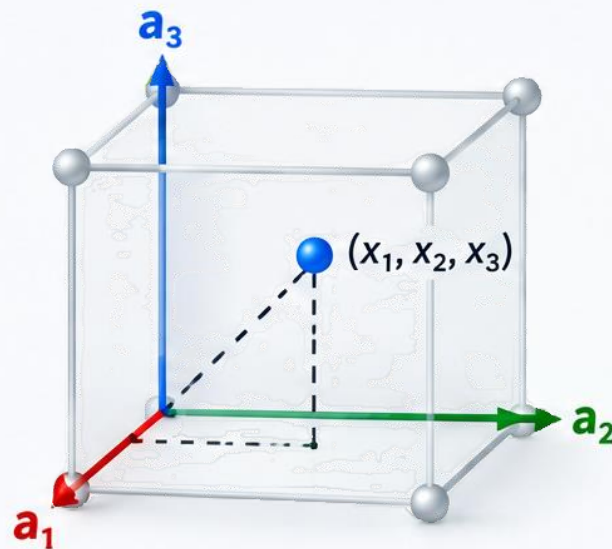


Krystalografická notace

Standardizovaná notace se používá k popisu poloh, směrů a rovin v krystalové mřížce vzhledem k vektorům elementární buňky.

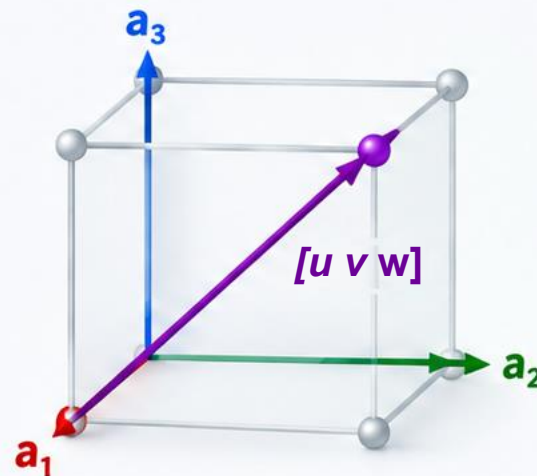
Poloha

Polohu bodu určuje polohový vektor $\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$, (x_1, x_2, x_3 – souřadnice)



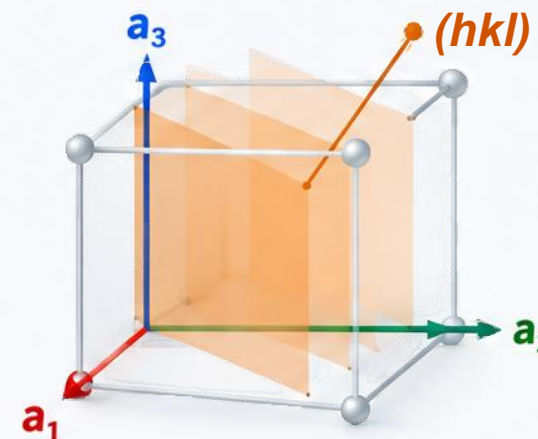
Směry

Krystalografické směry jsou vektory, které udávají směr přímek mezi atomy v mříži. Jsou označeny souřadnicemi vektoru $u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3$, jako $[u \ v \ w]$, kde u, v, w jsou nejmenší možná celá čísla.



Roviny (Millerovy indexy)

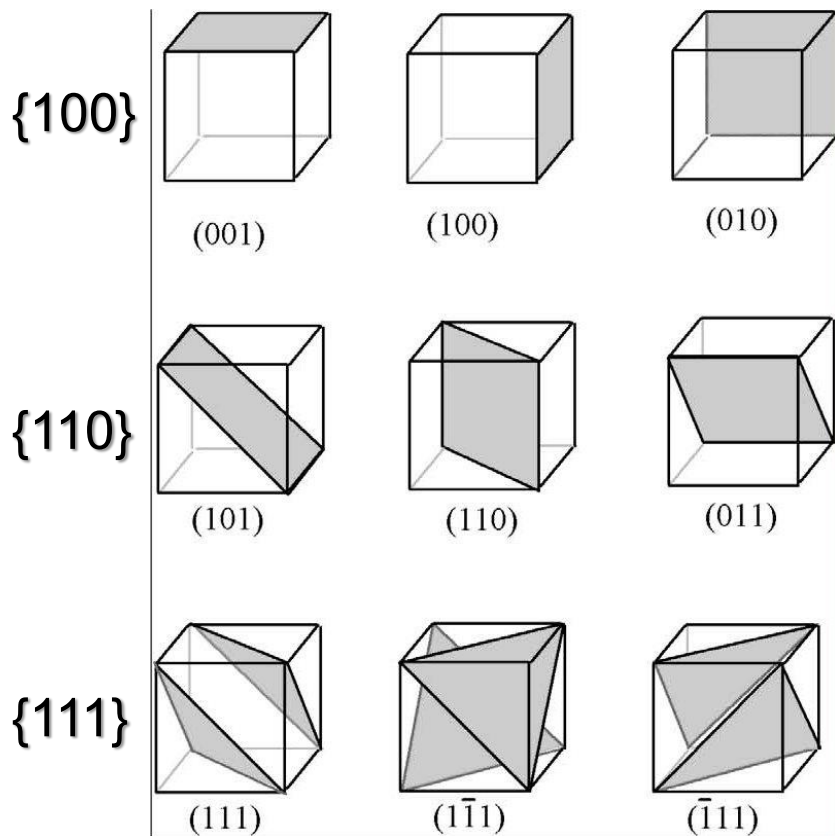
Krystalografické roviny jsou plochy procházející uzlovými body (atomy) krystalové mříže. Označují se s tzv. Millerovými indexy $(h \ k \ l)$. - převrácené hodnoty průsečíků dané roviny s krystalografickými osami.



Značení rovin a směrů

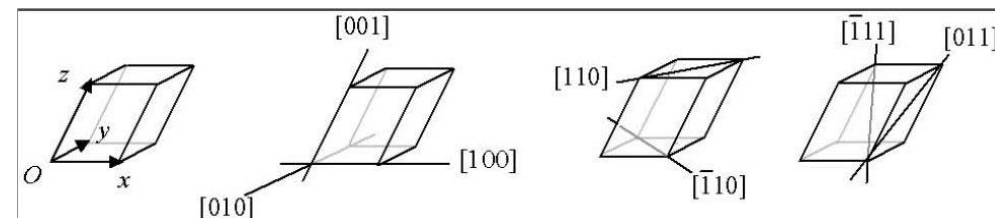
Označení jedné roviny: $(h \ k \ l)$

Označení ekvivalentních rovin: $\{h \ k \ l\}$



Konkrétní jeden směr: $[u \ v \ w]$

Všechny krystalograficky ekvivalentní směry: $\langle u \ v \ w \rangle$



$\langle 100 \rangle$ značí $[010]$, $[001]$, $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$

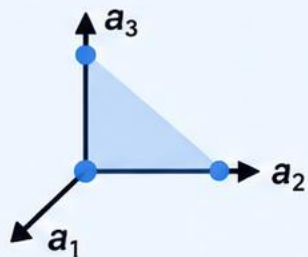
Millerovy indexy

Millerovy indexy představují standartní zápis krystalografických rovin.
Rovina je jednoznačně určena trojicí celých čísel
($h\ k\ l$)

1

Určete průsečíky

Zjistěte, ve kterých bodech rovina protíná jednotlivé krystalografické osy



2

Převrácená hodnota

Vypočítejte převrácené hodnoty těchto čísel

$$\frac{1}{x}$$

3

Odstraňte zlomky

odstraňte všechny zlomky a zjednodušte na nejmenší sadu celých čísel h, k, l .

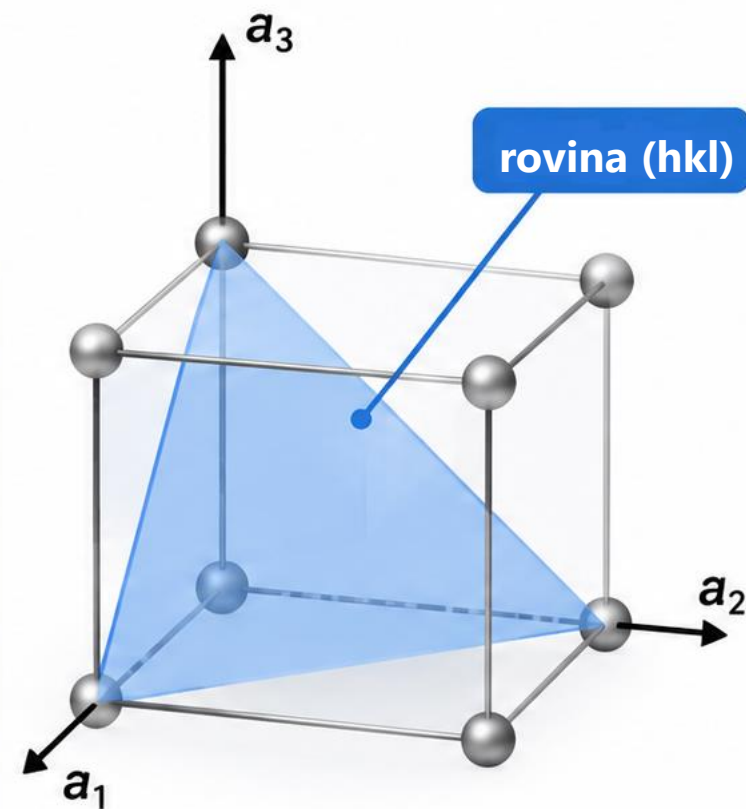
$$(h, k, l)$$

4

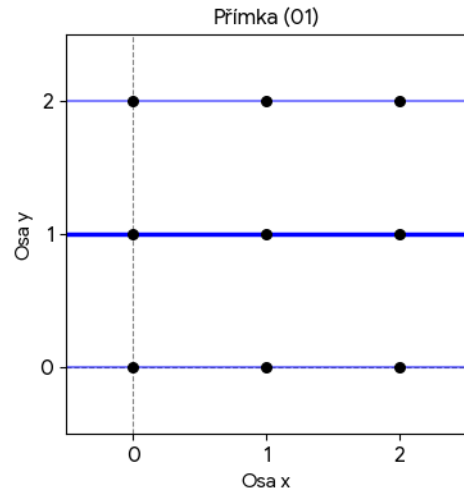
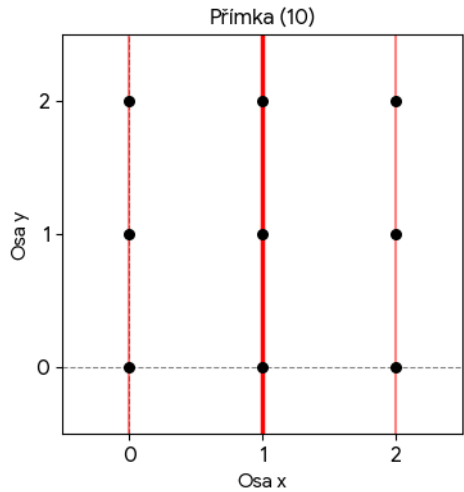
Symetrie

Ekvivalentní roviny, které jsou vzájemně spojeny symetrií, se označují souhrnně jako $\{h\ k\ l\}$

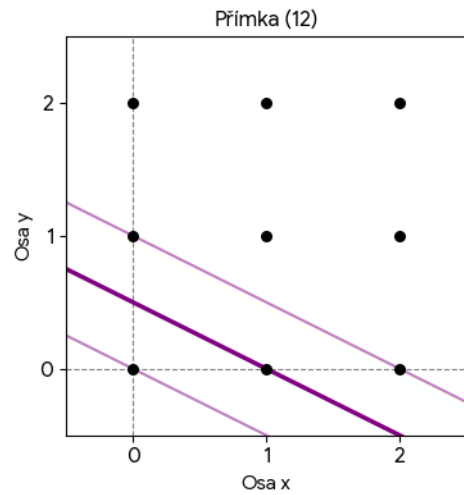
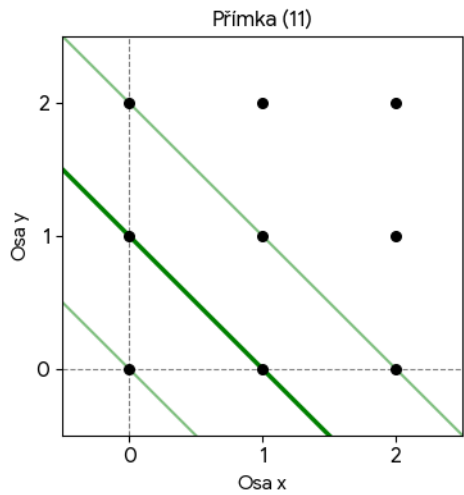
$$\{hkl\}$$



Millerovy indexy v 2D



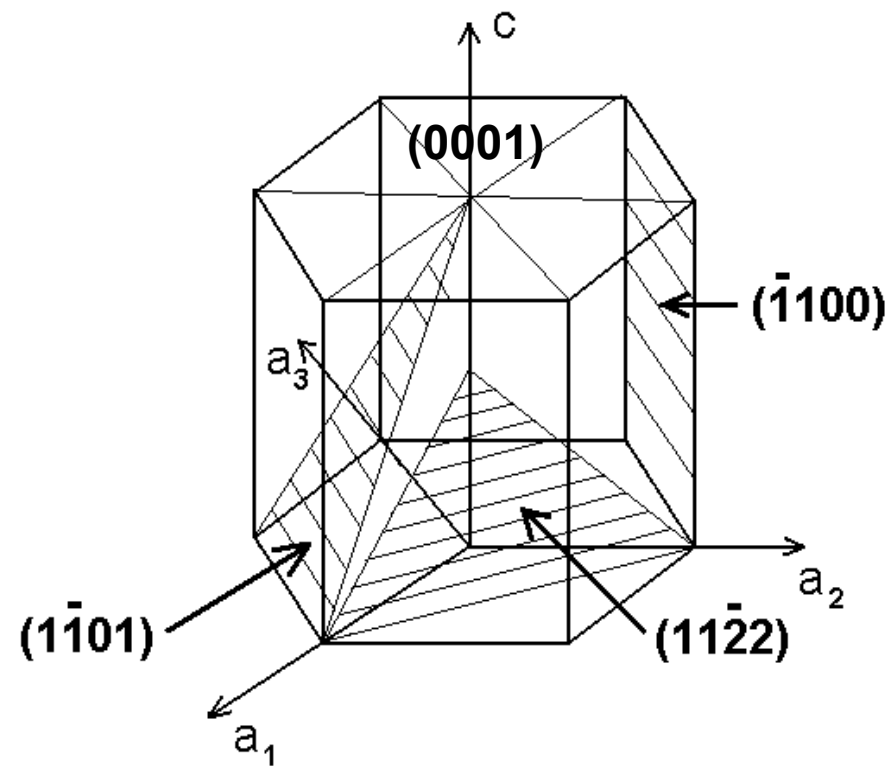
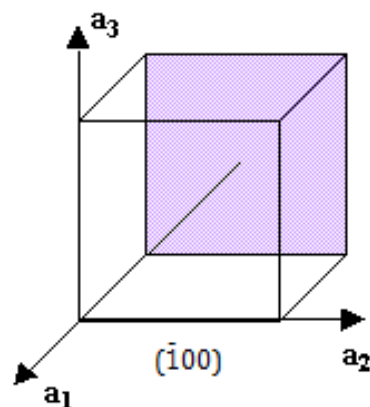
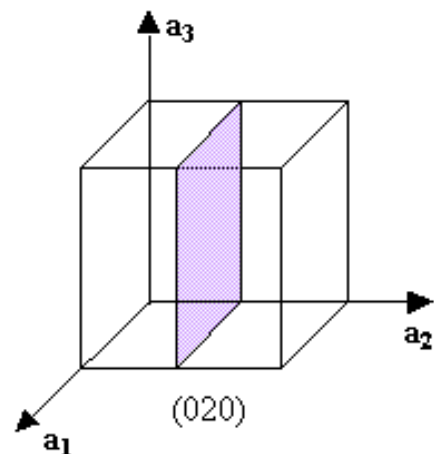
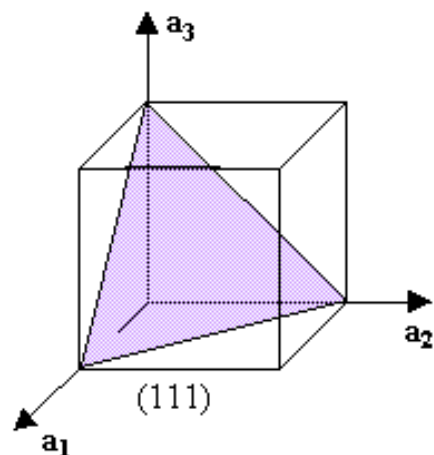
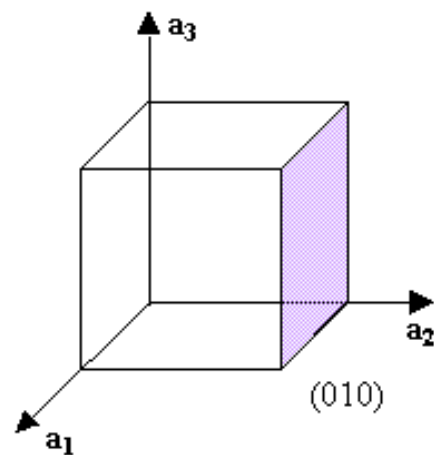
Směr (10): Přímka protíná osu **x** v bodě **1**, s osou **y** se nikdy nepotká (∞). Převrácené hodnoty: $\left(\frac{1}{1} = 1\right)$ a $\frac{1}{\infty} = 0$. Výsledné indexy jsou (10).



Směr (11): Přímka protíná osu **x** v bodě **1** a osu **y** také v bodě **1**. Převrácené hodnoty: $\frac{1}{1} = 1$ a $\frac{1}{1} = 1$. Výsledné indexy jsou (11).

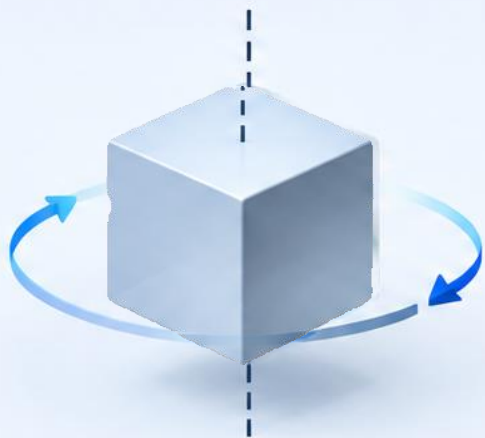
Směr (12): Přímka protíná osu **x** v bodě **1** a osu **y** v bodě $\frac{1}{2}$. Převrácené hodnoty: $\frac{1}{1} = 1$ a $\frac{1}{1/2} = 2$. Výsledné indexy jsou (12).

Millerovy indexy v 3D



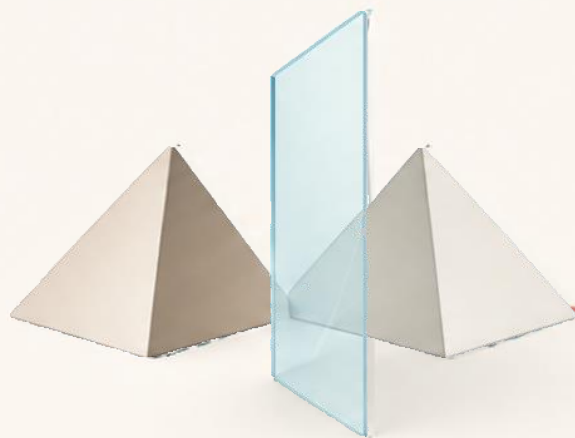
Bodová symetrie: rotace, zrcadlení a inverze

Vedle translační symetrie vykazují krystaly bodové symetrie. Tyto izometrické operace zachovávají alespoň jeden pevný bod a transformují krystal na sebe sama, aniž by měnily vzdálenosti či úhly.



1 Rotace

Rotace o úhel $2\pi/n$ kolem osy symetrie (ozn. 1, 2, 3, 4, 6).



2 Zrcadlení

Zrcadlení podle roviny souměrnosti (m)



3 Inverze

Inverze středem souměrnosti, která každý bod (x,y,z) zobrazuje na $(-x,-y,-z)$. (ozn. $\bar{n}$)

Krystalografické omezení rotace

Podmínka diskrétní translační symetrie krystalu zásadně omezuje jeho možné rotační symetrie.

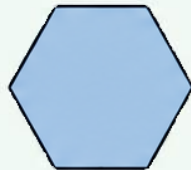
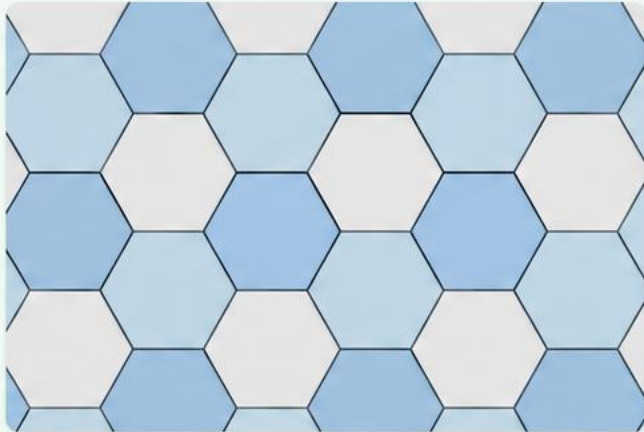


Povoleny jsou pouze **1-, 2-, 3-, 4- a 6-četné** rotace.



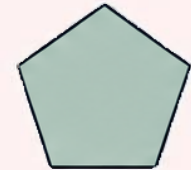
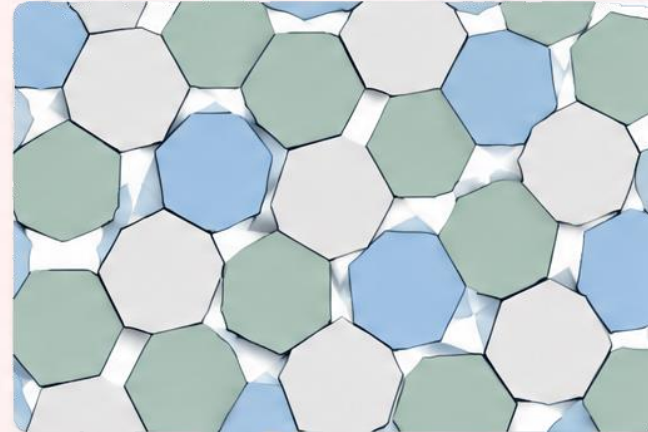
Šestiúhelníky

Dokonalé pokrytí roviny – bez mezer a překryvů.

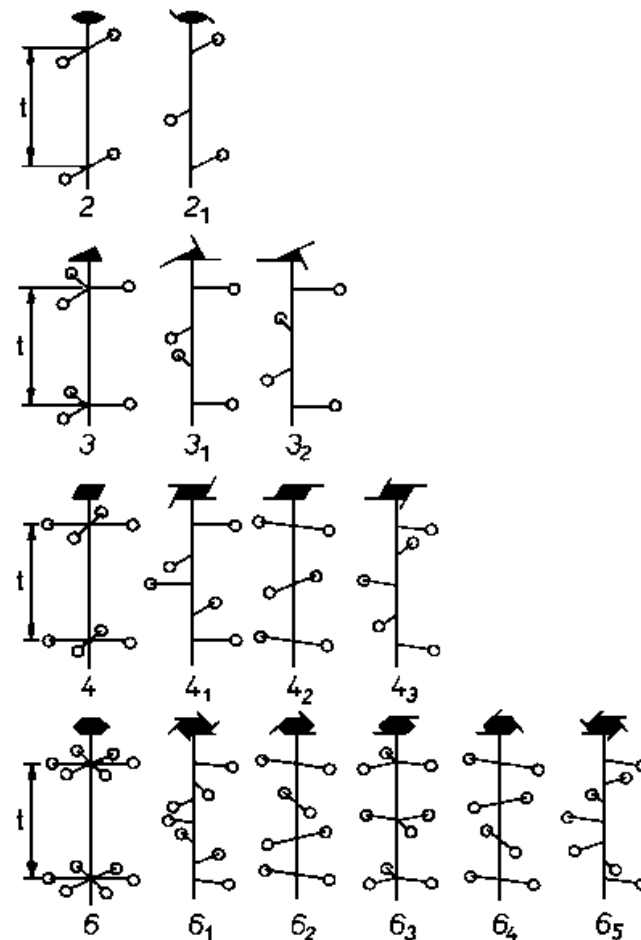
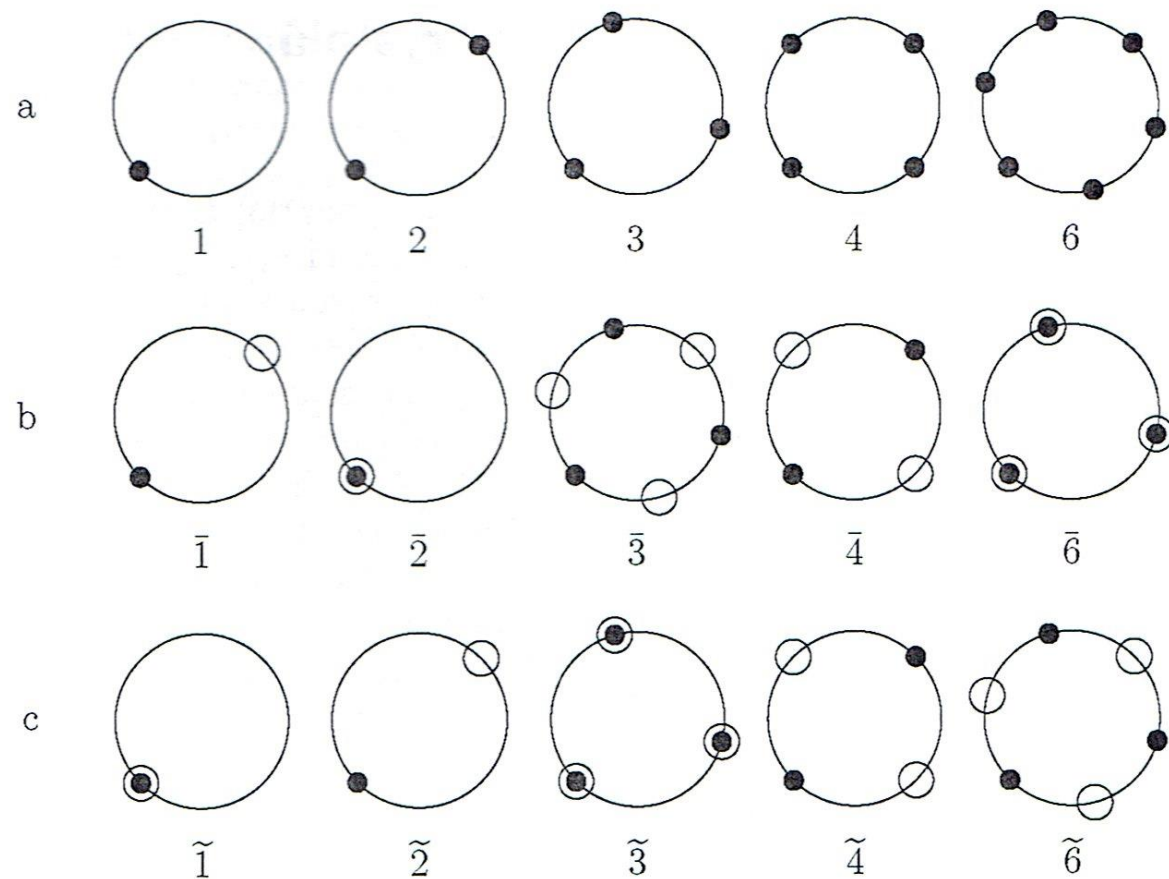


Pětiúhelníky

Nedokonalé pokrytí – vznikají mezery.



Další prvky symetrie krystalů



Rotační, rotačně inverzní a rotačně reflexní osy

Šroubové osy

32 bodových grup

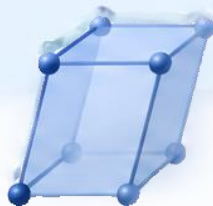
Kombinací povolených operací bodové symetrie (rotací, zrcadlení a inverzí) **kompatibilních** s translační symetrií získáme přesně 32 bodových grup.

Triklinická

2

bodové grupy

příklady
1, $\bar{1}$

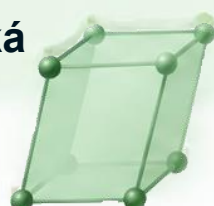


Monoklinická

3

bodové grupy

příklady
2, m, 2/m



Ortorombická

3

bodové grupy

příklady
222, mm2, mmm



Tetragonální

7

bodových grup

příklady
4, 4/m, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, 4/mmm

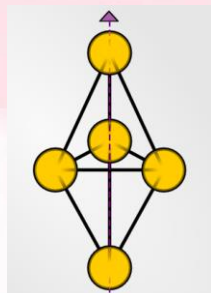


Trigonální

5

bodových grup

příklady
3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$

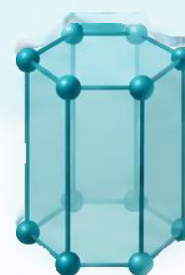


Hexagonální

7

bodových grup

příklady
6, 6/m, 622, 6mm, $\bar{6}m2$, 6/mmm

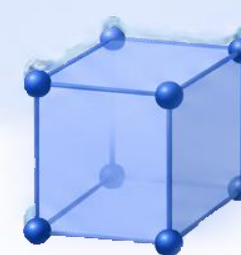


Kubická

5

bodových grup

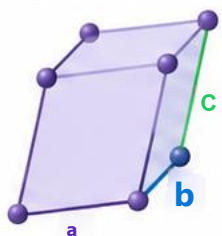
příklady
23, $m\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$



7 krystalových soustav

Krystaly se rozdělují do sedmi soustav podle charakteristické symetrie své základní Bravaisovy mřížky. Každou soustavu pak určují vztahy mezi délkami hran a úhly elementární buňky

Triklinická

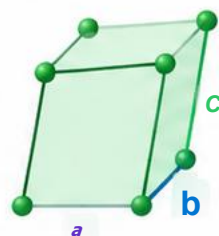


Nejnižší symetrie.

α, β, γ .

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \text{ (no restrictions)}$$

Monoklinická

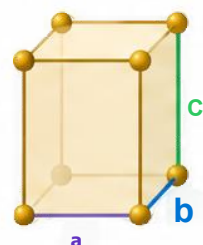


Jediná dvoučetná osa.

$$\alpha = \gamma = 90^\circ,$$
$$\beta \neq 90^\circ.$$

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

Ortorombická

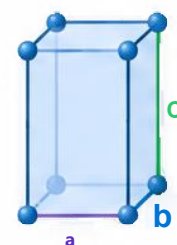


Tři vzájemně kolmé dvoučetné osy.

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Tetragonální

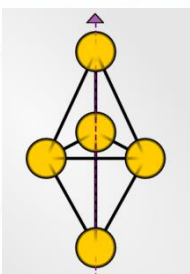


Jediná čtyřčetná osa

$$a = b \neq c;$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Trigonální

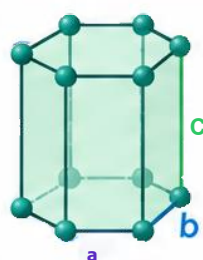


Jediná, třičetná osa

$$a = b = c;$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ.$$

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Hexagonální

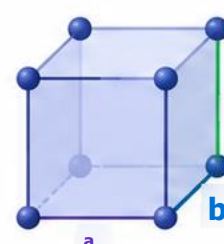


Jediná šestičetná.

$$a = b \neq c;$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ,$$
$$\gamma = 120^\circ.$$

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

Kubická



Nejvyšší symetrie.
Čtyři třičetné osy.

$$a = b = c;$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

14 Bravaisových mřížek

Bravaisova mřížka je matematický model, který popisuje nekonečné, pravidelné a periodické uspořádání bodů v prostoru.

- každou mřížku charakterizují její základní buňky – rovnoběžnostěny, které mají ve svých vrcholech uzlové body a splňují Bravaisova kritéria
- 7 skupin (krystalových soustav), 14 mřížek,
- všechny mřížky téže krystalové soustavy mají souměrnost definovanou určitým souborem rotačních a inverzních os

Bravaisova pravidla pro výběr základní buňky

1. Základní buňka musí mít nejvyšší možný počet pravých úhlů nebo stejných úhlů a nejvyšší možný počet stejných hran.
2. Symetrie základní buňky musí být shodná se symetrií celé mřížky (krystalu).
3. Při dodržení předchozích podmínek musí být objem základní buňky minimální.
4. V případě, kdy symetrie nemůže rozhodnout, vybírá se základní buňka, tak aby její hrany byly co nejkratší.

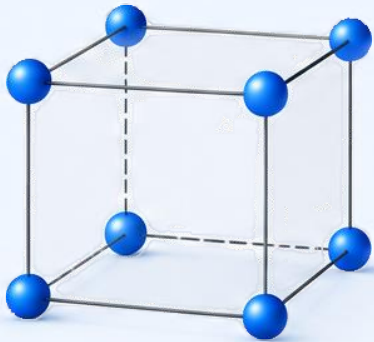
Aby tyto podmínky mohly být splněny, je třeba ve 14 Bravaisových mřížkách volit i základní buňky, které nejsou primitivní

14 Bravaisových mřížek

V sedmi krystalových soustavách se mřížky mohou lišit způsobem centrování. Celkem tak získáváme 14 jedinečných trojrozměrných Bravaisových mřížek (Auguste Bravais, 1850).

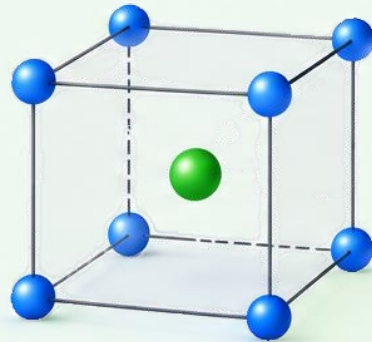
Typ centrování

P Primitivní (P)



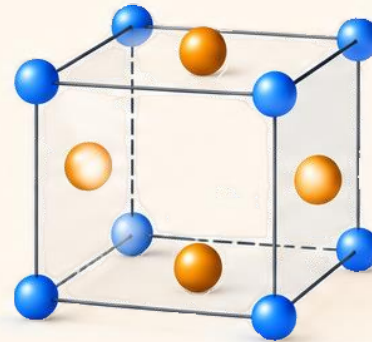
Mřížkové body jen v rozích elementární buňky

I Prostorově centrovaná (I)



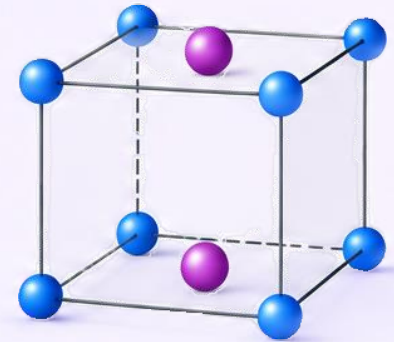
Další mřížkový bod uprostřed elementární buňky.

F Plošně centrovaná (F)



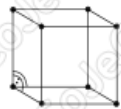
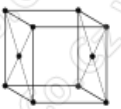
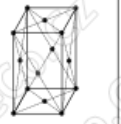
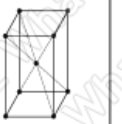
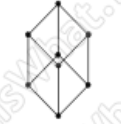
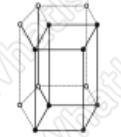
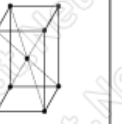
Další mřížkové body ve středu stěn elementární buňky

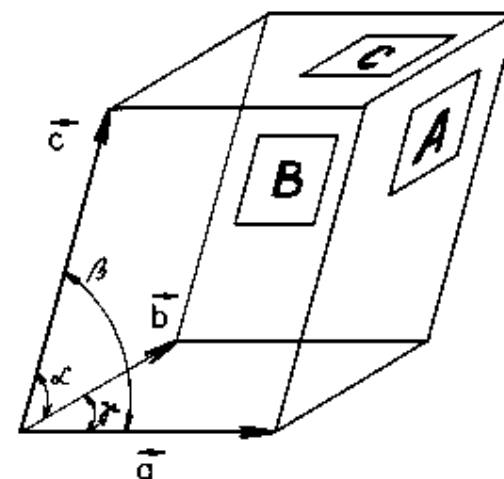
A Bazálně centrovaná (A, B, nebo C)



Další mřížkové body ve středu protilehlých stěn elementární buňky

14 Bravaisových mřížek

Krystalografická soustava	Parametry	Primitivní (prostá)	Bazálně centrovaná	Plošně centrovaná	Objemově centrovaná
Trojklonná (Triklinická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$		—	—	—
Jednoklonná (Monoklinická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$			—	—
Kosočtverečná (Rombická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Klencová (Romboedrická, trigonální)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		—	—	—
Šesterečná (Hexagonální)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		—	—	—
Čtverečná (Tetragonální)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		—	—	
Krychlová (Kubická)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		—		



Celková symetrie krystalů: 230 prostorových grup

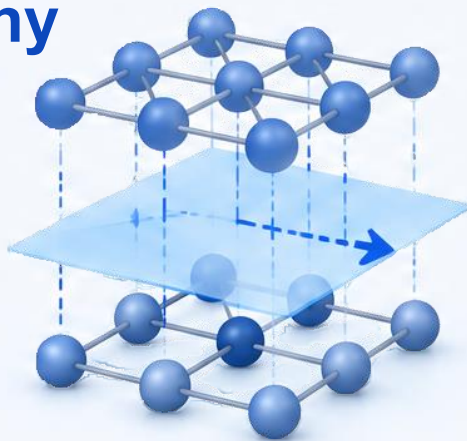
Celkovou symetrii krystalové struktury (mřížka + báze) popisuje její prostorová grupa. Ta zahrnuje veškeré translační a bodové symetrie a také složené symetrie, které samotná bodová grupa neobsahuje.



Skluzové roviny

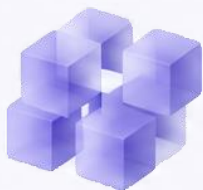
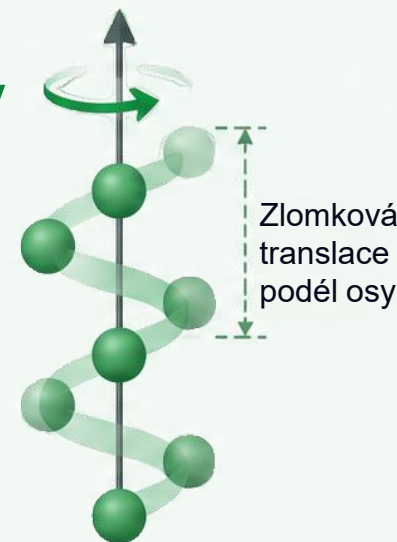
Složená symetrie, při které dochází k zrcadlení a následnému zlomkovému posunutí (translaci) rovnoběžně s touto rovinou.

Tyto operace se označují jako nesymorfnní.



Šroubové osy

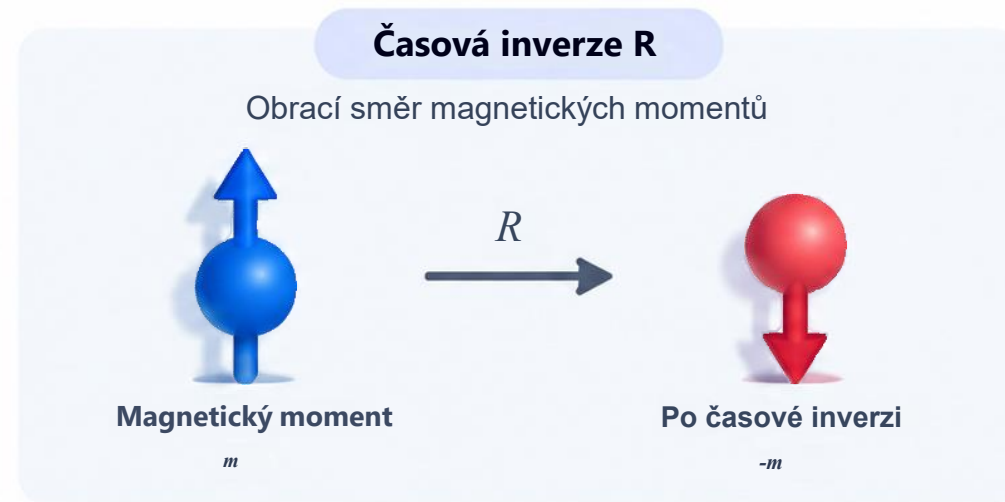
Složená symetrie, která kombinuje rotaci kolem osy a následné zlomkové posunutí podél této osy – podobně jako u závitu šroubu



Kombinací 14 Bravaisových mřížek a 32 bodových grup, včetně skluzových a šroubových operací, získáváme celkem **230** jedinečných prostorových grup.

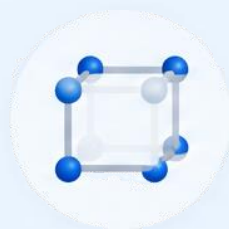
Magnetické symetrie

U magnetických materiálů je nutné uvažovat dodatečnou vlastnost – magnetický moment (nebo spin). To zavádí novou operaci symetrie nazývanou antisymetrie nebo **časová inverze (R)**, která otočí směr magnetického momentu.



Shubnikov Groups

Antisymetrická operace symetrie vede ke vzniku magnetických bodových grup a magnetických prostorových grup, známé jako Shubnikovovy (černobílé) grupy.



32

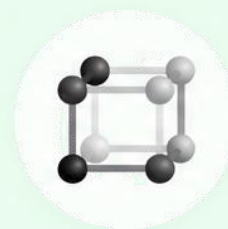
Klasických bodových grup
(bez R).



32

'Šedých' grup

R je sama symetrickým elementem pro paramagnetické materiály operace $1'$ - invariant.



58

'černobílých' magnetických bodových grup

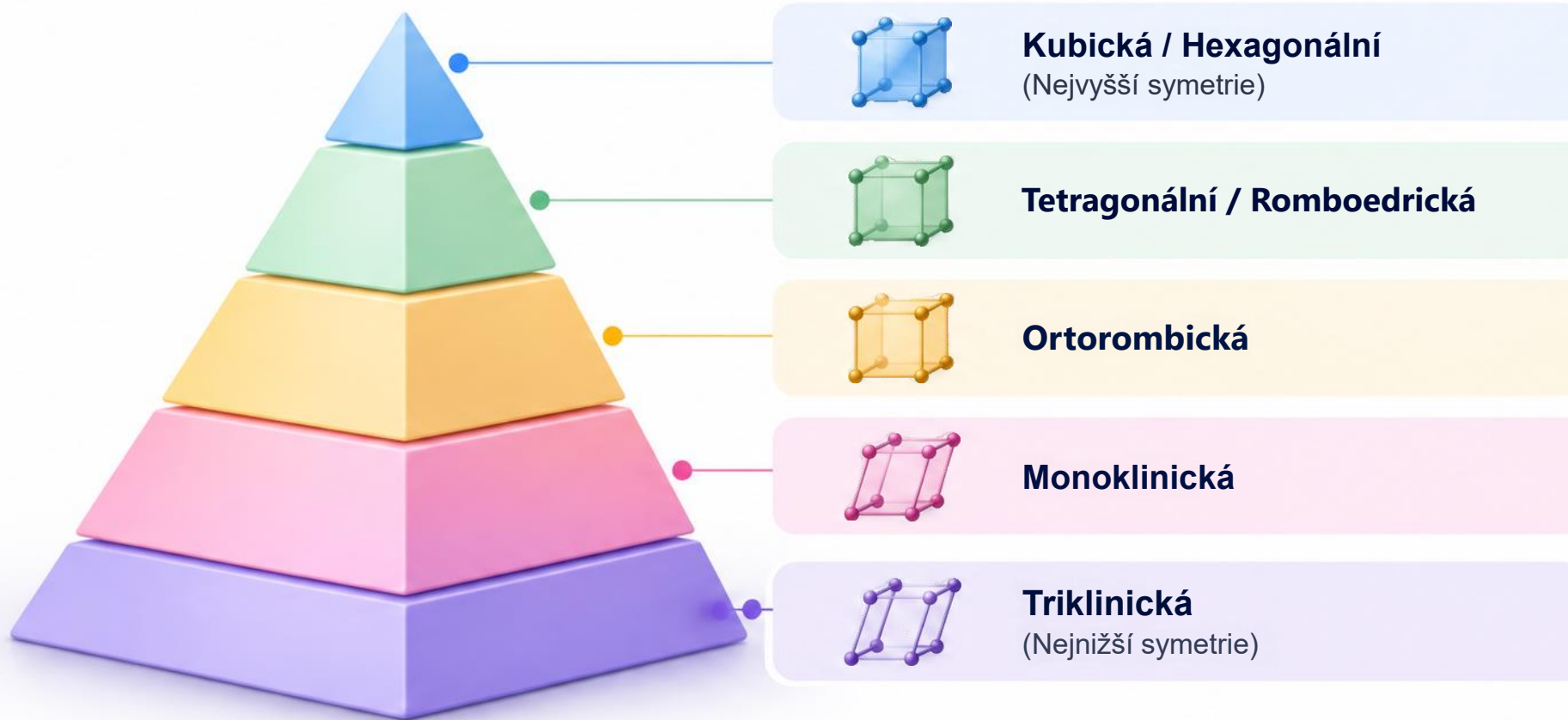
R se vyskytuje výhradně s dalšími prvky symetrie pro uspořádané magnetické systémy



Tento systém rozšiřuje 230 prostorových grup na celkem **1651** magnetických prostorových grup, což poskytuje úplný popis symetrie magneticky uspořádaných krystalů.

Hierarchie symetrie

Krystalové struktury lze uspořádat do hierarchických vztahů na základě jejich symetrie. Struktury s vyšší symetrií lze transformovat na struktury s nižší symetrií odstraněním konkrétních prvků symetrie.

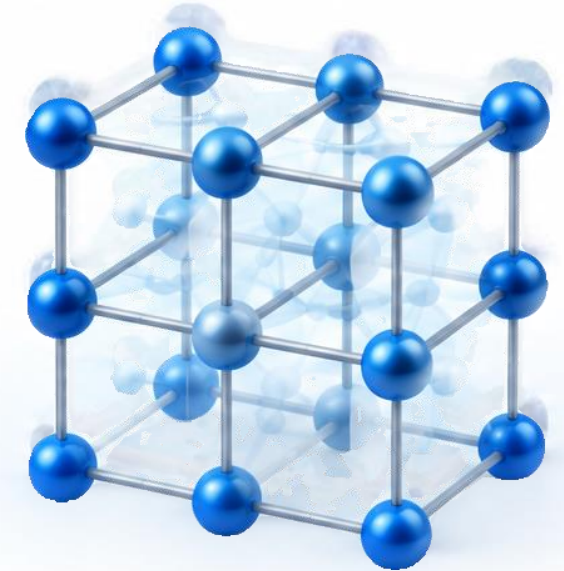


Fyzikální důsledky

Nejde jen o teorii, ale o fyzikální realitu. Symetrie mřížky se vždy **řídí symetrií atomové báze**. Má-li báze nižší symetrii než mříž, **mříž se modifikuje**, aby odpovídala této nižší symetrii.

Závěr: Význam symetrie

Studium symetrie krystalů poskytuje efektivní a exaktní aparát pro pochopení struktury pevných látek. Principy symetrie tvoří základy moderní krystalografie – od základního konceptu periodické mřížky až po úplnou klasifikaci 230 prostorových grup.



Hlavní poznatky



Krystalovou strukturu definuje

Bravaisova mřížka a báze



Translační periodicitu omezuje rotační symetrie, což vede ke

32

krystalografickým bodovým grupám.



Tyto bodové grupy v kombinaci s centrováním mřížek vytvářejí

14

Bravaisových mřížek v rámci 7 krystalových soustav.



Celkovou symetrii včetně nesymorfních operací (skluzů a šroubových os) popisuje

230

prostorových grup



Symetrie krystalu určuje jeho makroskopické fyzikální vlastnosti, takže analýza symetrie představuje klíčový nástroj v **materiálových vědách**.

Poruchy v krystalických látkách

**Motto dne:
„Poruchy jsou jako lidé: zajímavými je
dělají právě jejich chyby.“**

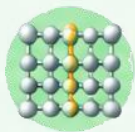
Poruchy v krystalických látkách

Všechny krystalické látky obsahují poruchy a odchylky od ideální krystalické struktury.



Význam poruch

Poruchy mají výrazný vliv na fyzikální vlastnosti materiálů



Dislokační zpevnění

Dislokace přispívají ke zpevnění materiálů.



Uhlík přispívá k pevnosti ocele

Čisté železo je měkké, ale přidáním malého množství uhlíku (<2.1 hm.%) dostaneme pevnou ocel..



Nečistoty změňí barvu Al_2O_3

Čistý, krystalický korund (Al_2O_3) je transparentní. Přidáním Cr^{3+} získáme červený rubín, zatímco příměs Fe^{2+} a Ti^{4+} změňí barvu krystalu na modrou.



Nečistoty v polovodičích

Polovodiče využívají nečistoty jako akceptory a donory.



Nečistoty zvyšují elektrický odpor

Nečistoty zvyšují elektrický odpor. Proto dobré vodiče jsou z velmi čisté mědi.



Čistý korund

Čistý, krystalický korund (Al_2O_3) je transparentní..



Rubín

Příměs Cr^{3+} změňí barvu na rubínovou.,.



Safír

Příměs Fe^{2+} a Ti^{4+} změňí barvu krystalu na modrou.

Trochu historie

Lidé využívali strukturní poruchy materiálů odedávna, aniž by přesně rozuměli mechanismům, které zlepšovaly jejich vlastnosti.



Mosaz

(slitina Cu a Zn)

Mosaz se vyráběl tavením Cu a ZnO, kde dřevěné uhlí přispělo ke vzniku par Zn.

Zinek původně nepoužívali v čisté formě.



Kování

Kováním lze docílit vyšší pevnost a houževnatost kovových materiálů vložení plastické deformace. Přesné fyzikální pozadí nebyl znám do 1930.



Typy poruch v krystalických látkách

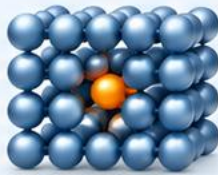
1

Bodové poruchy (0D)

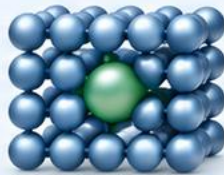
Lokalizované poruchy, jako vakance intersticiály, nebo substituční atomy.



Vakance



Intersticiální atom

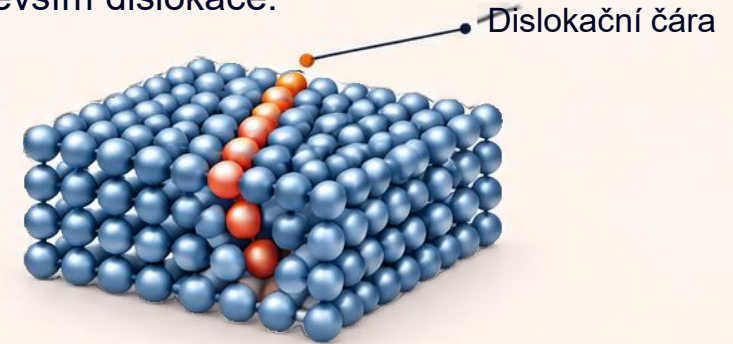


Substituční atom

2

Čárové poruchy (1D)

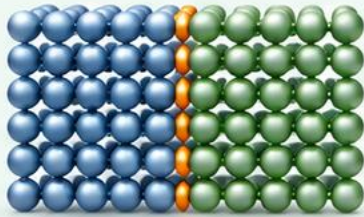
Jednodimenzionální poruchy, především dislokace.



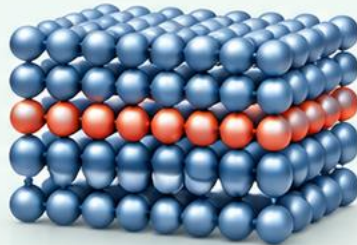
3

Plošné poruchy (2D)

Rozhraní mezi homogenními oblastmi, např. hranice zrn, vrstevné chyby.



Hranice zrn

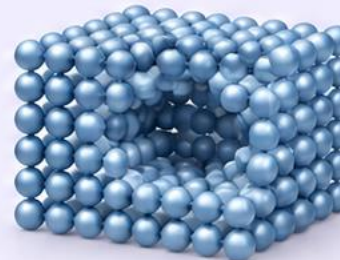


Vrstevná chyba

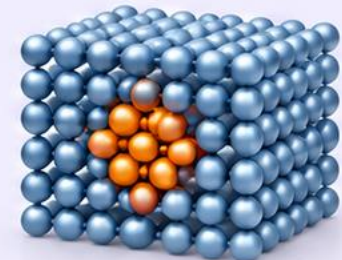
4

Objemové poruchy (3D)

Trojdimenzionální poruchy, jako dutiny, póry nebo precipitace.



Dutina (pór)



Precipitace

Typy bodových poruch

Běžné typy



Vakance



Intersticiály (vlastní- nebo příměsové)



Substituční atomy

V iontových krystalech



Frenkelova porucha
(pár vakance-intersticiál)

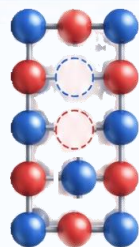


Schottkyho porucha
(pár opačně nabitých vakancí)

Bodové poruchy v krystalové struktuře

Point defects are imperfections in a crystal structure where one or a few atoms are missing, displaced, or replaced. They can significantly affect the material's properties.

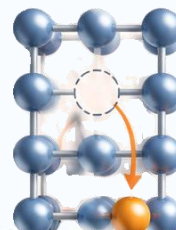
Schottkyho porucha



(např., NaCl)

Pár vakancí, jeden kation, jeden anion. Zachovává elektrickou neutralitu.

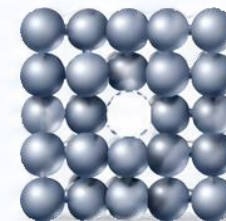
Frenkelova porucha



(např., AgBr)

Jeden iont (zpravidla menší kation) se přesune do intersticiální polohy a nechá za sebou vakanci,

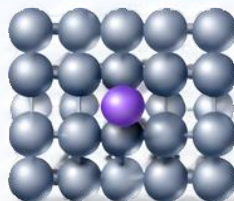
Vakance



(např. kovy Cu, Ni, Al)

Chybějící atom z mřížkového bodu.

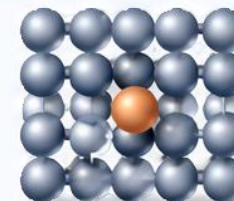
Intersticiál



(např. uhlík v železu)

Jeden atom navíc okupuje prostor mezi pravidelnými mřížkovými polohami.

Substituční atom



(e.g., Zn in Cu)

Cizí atom v pravidelném mřížkovém bodě.



Anion (např. Cl⁻)



Kation (např. Na⁺)



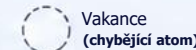
Kovový atom (např. Cu)



Intersticiál (např. C)



Substituční atom (např. Zn)



Vakance (chybějící atom)

Pohyb vakancí

1



Rovnovážná koncentrace neindikuje rychlost dosažení rovnováhy

2



Pohyb vakancí nastane, když sousední atom přeskočí na místo vakance. Tento proces vyžaduje překonání energetické bariéry, pocházející z porušení a rekombinaci vazeb.

3



Energie přeskoku je získán z **tepelných kmitů**.

4



Přeskok nastane, je-li energie tepelných kmitů **větší, než aktivační volná energie pohybu** Δg_m

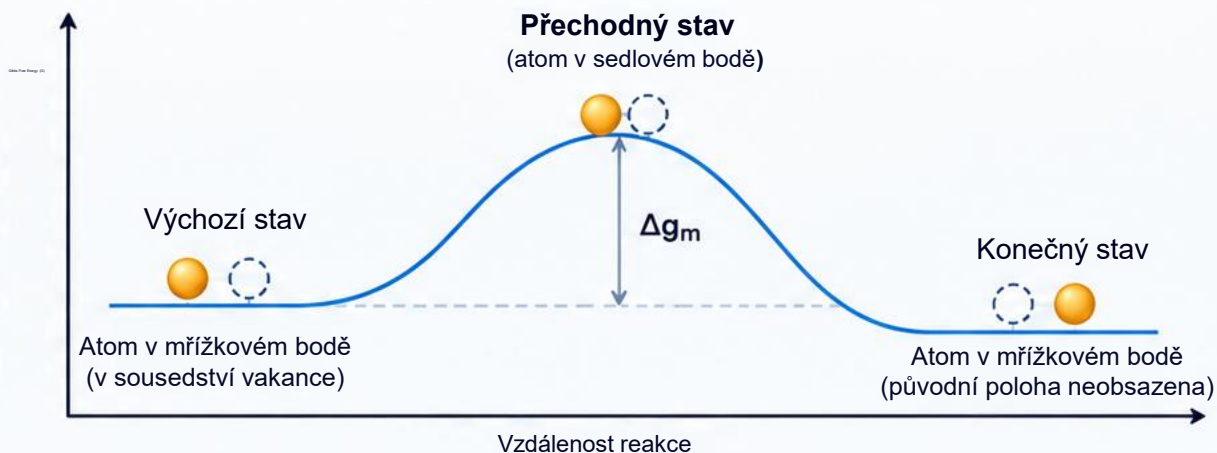
5



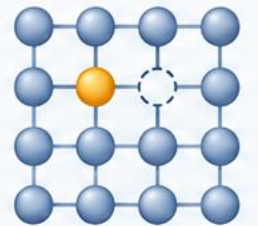
Pravděpodobnost, že atom má dostatečnou energii k přeskoku je úměrné **$\exp(\Delta g_m / k_B T)$**

Přeskok atomu na pozici vakance

Energetický profil a pohyb atomu

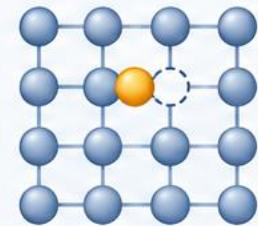


1. Výchozí stav



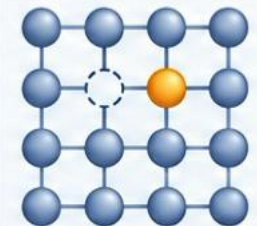
Atom v mřížkovém bodě (v sousedství vakance)

2. Transition State



Atom v sedlovém bodě (největší energie)

3. Final State



Atom v mřížkovém bodě (původní poloha neobsazena)



Migrující atom



Vakance



Atom v mřížce

Rovnovážná koncentrace vakancí



Gibbsova volná energie a koncentrace vakancí

Celková Gibbsova volná energie $G(T,p)$ materiálu závisí na koncentraci vakancí



Podmínka rovnováhy

Při konstantní teplotě a tlaku, nastane termodynamická rovnováha, pokud Gibbsova volná energie ($G = H - TS$) má minimum.



Vznik vakancí

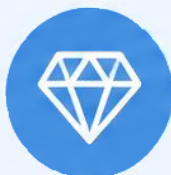
Uvažujme vznik n vakancí v krystalu s N mřížkovými body. Pak změna Gibbsovy volné energie je:

$$\Delta G = G'' - G^0 = \Delta H - T\Delta S''$$



Entalpie a entropie

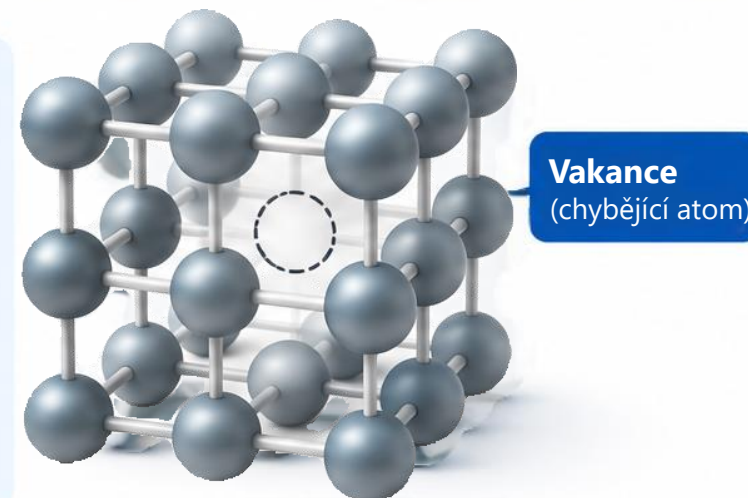
Nechť $\Delta H = n\Delta h_i$, (kde h_i je entalpie pro tvorbu monovakance), T je teplota a $\Delta S''$ je změna entropie.



Obvyklá energie tvorby vakance

Pro většinu kovů entalpie pro tvorbu monovakance h_i je přibližně:

1 eV



Krystal s N mřížkovými body

Entropické příspěvky ke tvorbě vakancí

Vznik vakancí je doprovázen nárůstem entropie (ΔS), která má dvě složky

$$\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_c$$

1 Entropie vzniku vakance ΔS_f

Tento člen souvisí se změnou tepelných kmitů atomů v sousedství vakance

Roste s rostoucí teplotou a **klesá s rostoucími kohézními silami**



Vyšší
teplota



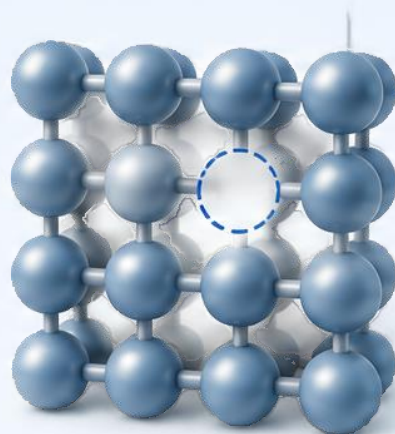
větší
 ΔS_f



Větší
kohézní síly



menší
 ΔS_f



A vacancy in the atomic lattice

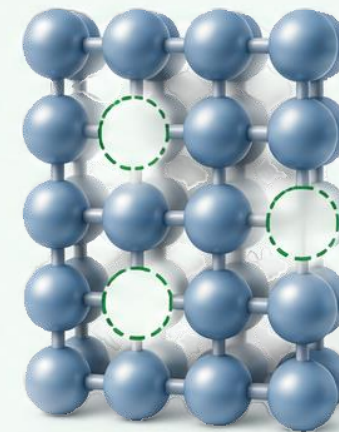
2 Konfigurační entropie ΔS_c

Tato veličina, známá také jako směšovací entropie, odpovídá počtu různých způsobů, jakými lze vakance uspořádat v mřížkových bodech (mikrostavů).

Boltzmannova rovnice:

$$S_c = k_B \ln \Omega_n$$

kde $\Omega_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ - je počet možností na umístění n vakancí v N mřížkových bodech.



Různé možnosti uspořádání vakancí (mikrostavy)

Odvození rovnovážné koncentrace vakancí



K určení rovnovážné koncentrace vakancí $c_v(n_{eq})$, musíme najít minimum Gibbsovy volné energie ΔG , tj. derivace ΔG podle počtu vakancí n se musí rovnat nule.

1 Gibbsova energie

Celková Gibbsova energie pro krystal s n vakancemi:

$$\begin{aligned}\Delta G &= n(\Delta H_f - T\Delta S_f) \\ &\quad - T\Delta S_c\end{aligned}$$

2 Podmínka rovnováhy

Nechť derivace ΔG dle n je nula pro $n = n_{eq}$:

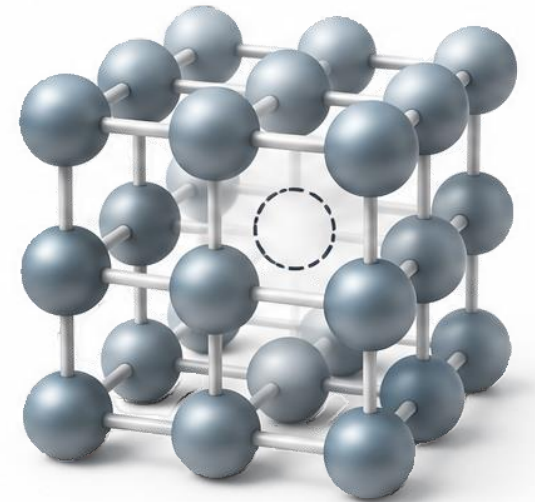
$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta G}{\partial n} &= 0 \\ \text{at } n &= n_{eq}\end{aligned}$$

3 Derivace konfigurační entropie

Pro výpočet derivace konfigurační entropie $\left(\frac{\partial S_c}{\partial n}\right)$ použijeme Strlingovu aproximaci:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

Pro velké N



Vakance v krystalové mřížce

Derivace konfigurační entropie

V prvním kroku hledáme řešení derivace konfigurační entropie pomocí Stirlingovy formule

Derivace konfigurační entropie podle počtu vakancí Stirlingova formule



Necht' máme systém s n vakancemi a N mřížkovými body. Pak **konfigurační entropie** je:

$$S_{\text{conf}} = k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Chceme najít $\frac{\partial S_{\text{conf}}}{\partial n}$ Pomoci Stirlingovy **formule**.

1 Stirlingova formule

Pro velké N a n , $\ln m! \approx m \ln m - m$.

$$\ln \Omega \approx (N \ln N - N) - (n \ln n - n) - ((N-n) \ln(N-n) - (N-n)).$$

$$\ln \Omega \approx N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n).$$

2 Derivace podle n

$$\frac{\partial}{\partial n} \ln \Omega = -\ln n - 1 - [-\ln(N-n) - 1]$$

3 Vynásobíme k_B

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{\text{conf}}}{\partial n} &= k_B \frac{\partial}{\partial n} \ln \Omega \\ &= k_B (-\ln n + \ln(N-n)). \end{aligned}$$

4 Výsledek

$$\frac{\partial S_{\text{conf}}}{\partial n} = k_B \ln \left(\frac{N-n}{n} \right)$$

Rovnice pro rovnovážnou koncentraci vakancí

po úpravách:

Rovnovážná koncentrace vakancí

Podíl prázdných bodů v mřížce

$$c_v = \frac{n_{eq}}{N} = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k_B}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T}\right)$$

Entropický člen

(entropie vzniku vakancí)

Entalpický člen

(energie potřebné pro vznik vakancí)

n_{eq}	=	rovnovážný počet vakancí
N	=	počet mřížkových bodů
ΔS_f	=	entropie vzniku vakancí
ΔH_f	=	entalpie vzniku vakancí
k_B	=	Boltzmannova konstanta
T	=	absolutní teplota



Člen $\exp(-\Delta h_f/k_B T)$
rychle roste s rostoucí
teplotou.



Člen $\exp(-\Delta S_v/k_B)$
je konstantní (cca 3) a
je nezávislý na teplotě



V obvyklém tvaru:

$$\frac{n_{eq}}{N} = C \cdot \exp\left(-\Delta h_f / k_B T\right)$$

Koncentrace vakancí v Ag a Al

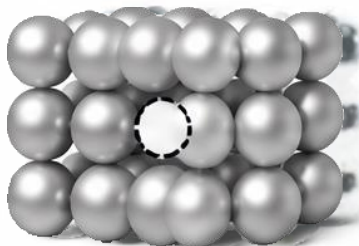


Při pokojové teplotě (RT)

Pro $\Delta h_f(\text{Ag}) = 1.1 \text{ eV}$, $\Delta h_f(\text{Al}) = 0.72 \text{ eV}$ a $k_B T$ při RT = 0.025 eV

Stříbro (Ag)

$\Delta h_f = 1.1 \text{ eV}$



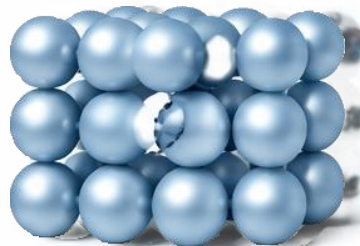
$$c_v \approx 3 \times \exp(-1.1 / 0.025)$$

$$\approx 10^{-19}$$

Extrémně nízká
koncentrace

Aluminium (Al)

$\Delta h_f = 0.72 \text{ eV}$



$$c_v \approx 3 \times \exp(-0.72 / 0.025)$$

$$\approx 10^{-12}$$

Velmi nízká
koncentrace

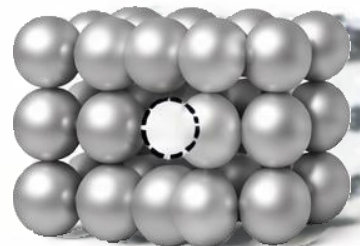


Blízko bodu tání

Pro $T_m(\text{Ag}) = 1235 \text{ K}$ a $T_m(\text{Al}) = 933 \text{ K}$

Stříbro (Ag)

$T_M = 1235 \text{ K}$

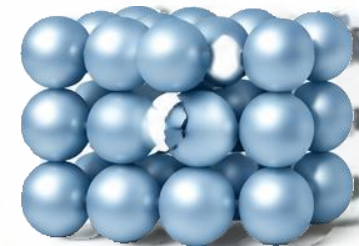


$$c_v \approx 10^{-5}$$

Výrazný nárůst
koncentrace vakancí

Aluminium (Al)

$T_M = 933 \text{ K}$



$$c_v \approx 10^{-4}$$

Ještě větší
hodnota, než pro
Ag, silná teplotní
závislost

Typy intersticiálů

1 Vlastní intersticiály



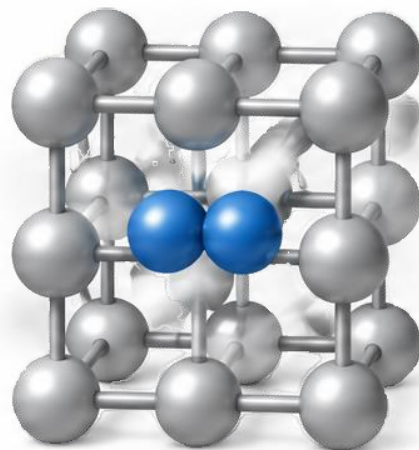
V kovech dostupné prostory jsou **příliš malé**. Proto vlastní intersticiály jsou energeticky nevýhodné kvůli velkým odpuzujícím silám.



Ke snížení energie může dojít v tzv. **činkové konfiguraci**, kdy dva atomy sdílí jeden mřížkový bod.



Koncentrace vlastních intersticiálů je proto **mnohem menší**, než vakancí.



Vlastní intersticiál (činka)

2

Příměsové intersticiály/nečistoty



Vzniká **intersticiální tuhý roztok**.



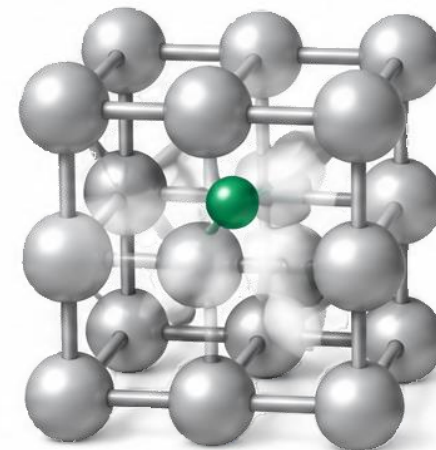
Vejdou se jen velmi malé atomy (**H, O, N, C, B**).



Rozměr i tak malých atomů je větší než dostupný prostor. Dochází k deformaci mřížky. **Rozpustnost < 10%**.



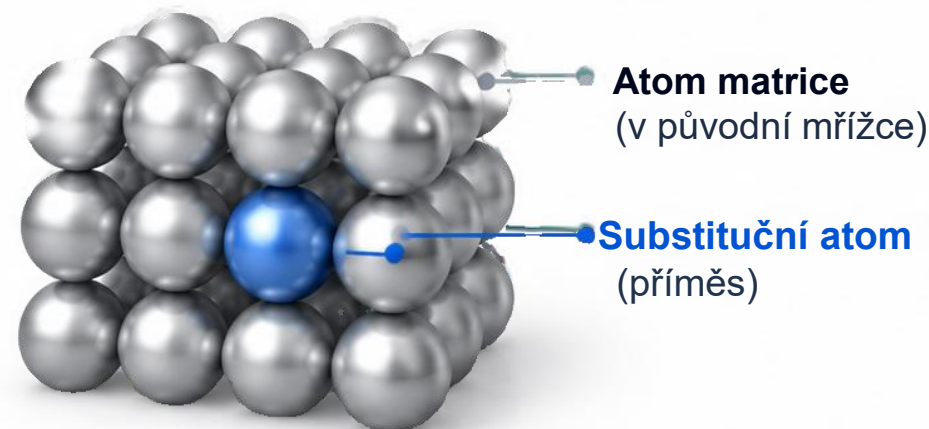
Příklad: Rozpustnost C v α -Fe je menší, než **0.1 at. %**.



Malý atom nečistoty v intersticiální poloze

Substituční atomy

Příměsové atomy, nebo nečistoty, které nahradí původní atom v mřížkovém bodě.



Hume-Rotheryho pravidla tuhých roztoků

Míra rozpustnosti je podmíněna několika faktory:

1



Poloměr atomu

Poloměry atomů příměsi a matrice se mohou lišit max. o **15%**

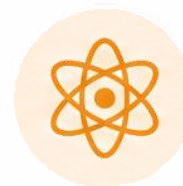
2



Krystalová struktura

Dobrá rozpustnost je pravděpodobnější pro prvky se stejnou krystalovou strukturou.

3



Elektronegativita

Velký rozdíl preferuje vznik intermetalické fáze na úkor tuhého roztoku.

4



Valence

Kovový prvek s vyšší valencí se snáze rozpustí v matrici s nižší valencí.



Pokud je kterékoli z těchto pravidel porušeno, je možná pouze omezená rozpustnost. **Úplná rozpustnost**, jakou vidíme například u Cu a Ni, nastává tehdy, když jsou splněna všechna pravidla.