

CH4.Imperfections

Vacancy

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

k is 1.38×10^{-23} J/atom-K, 計算常換 eV

對金屬而言，剛低於熔點的空位分率，約 10^{-4} (一萬個原子才可能有一個 vacancy) 形成的能量大概是 1eV

是由於晶體成長的局部擾動所造成的，或是 atomic mobility 造成的原子重新排列引入額外的空位的方法→塑性變型、高溫極速冷卻、高能量粒子碰撞，非平衡的空位常會有 cluster 的現象→divacancy、trivacancy

空位的移動→與鄰近原子位置的互換

self-interstitial(interstitialcy)

置換原子會引起畸變，可能性較 vacancy 低很多!

一般不會自然產生，但可用照射或輻射的方式產生!

陶瓷中缺陷(離子晶體的缺陷)→會增加導電率!!

Frenkel defect→陽離子空位&陽離子間隙(陽離子亂跑)

Schottky defect→陽離子空位&陰離子空位(陰陽一起跑掉)

(陰離子太大，比較不會 Frenkel!)

$$N_{fr} = N \exp\left(-\frac{Q_{fr}}{2kT}\right) \quad N_s = N \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right)$$

雜質

即使存度高達 99.9999%，一立方米還是會有 10^{22} 到 10^{23} 的雜質原子

將雜質加入金屬，形成 solid solution，溶劑原子 solvent atoms，有時候稱為 host atoms

只有少數金屬會應用在高純度

EX.高純度銅(99.99%Al)→非常高導電率

高純度鋁(99.99%Cu)→光亮金屬表面→美觀

大多數都是金屬和其他金屬或非金屬合成→合金

EX.彈殼黃銅 70wt%銅 30wt%鋅

合金最簡單的形式是固溶體

固溶體→不同元素 dispersed in a single phase structure

置換型和間隙型

置換型的 factor→Hume-Rothery rules

- 1.尺寸→直徑正負 15%
- 2.晶體結構一樣
- 3.電負度差，太高會傾向於形成 intermetallic compound
- 4.valence 一致，其他條件都一樣時，金屬傾向於溶解較高價數的

EX.Cu-Ni

間隙型

當金屬 APF 越高，越不易出現(但注意，FCC 雖然 APF 比 BCC 高，但他的隔隙位置較大!!約 1.4 倍，見後面的圖)

雜質原子需要很小，但還是通常會大於間隙，所以間隙型濃度很小(<10%)，且會引入 lattice strain

EX.C 加入鐵(912~1394 的 FCC 鐵)中，型成間隙固溶體，C 的最大濃度約 2%

若為 BCC，僅能溶 0.025%

*濃度換算考前再瞄一下

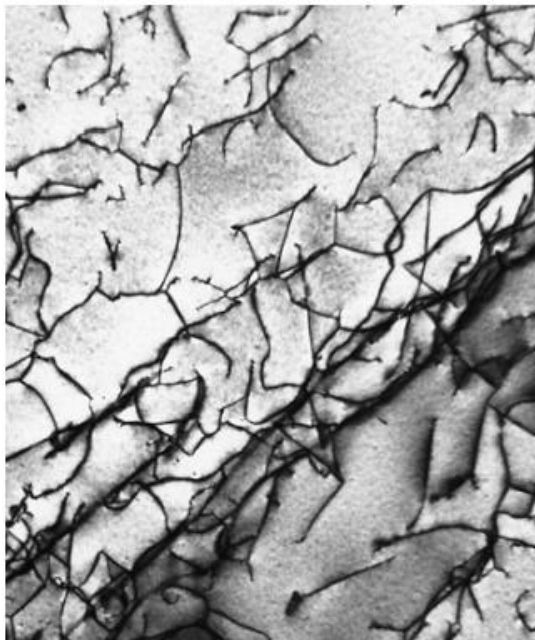
差排

一維線性缺陷，圍繞差排的原子 misaligned

差排線→額外半平面原子的端點連成的線

Burger vector→lattice distortion 的大小和方向，且指向最密堆積方向，大小等於 interatomic spacing.

Edge 和 b 垂直；Screw 和 b 平行



TEM 常用來觀察差排

這張圖的暗線是差排!

幾乎所有 crystalline metal 都有差排，因為凝固.塑性變型.快速冷卻的熱應力

介面缺陷 INTERFACIAL DEFECTS→2D，分開不同晶體結構或結晶方向

外表面→未與鄰近原子形成最大數的鍵結→沒被滿足的表面原子使的有較高的表面能→為降低此能量，材料會傾向於降低總表面積

所有的 external surface 都是缺陷!!

晶界

多晶材料中，2 不同結晶方性的 grain 或 crystal 的界線，約有 **2~5 個原子直徑** 的寬度，因原子不匹配，晶界中的原子堆積密度比晶粒中低。有些原子處於高應力，導致提高介面能量。

→較高能量、較鬆散，有助於成核或析出，且擴散在這區域較快

常溫下，因塑性變形的限制，差排和晶界難移動，可強化金屬，但較高溫度下，會晶界滑動，成為做脆弱的部分。

依 degrees of crystallographic misalignment→小角度&大角度

小角度晶界

Edge 差排→tilt boundary(右圖) -->通常小於 10 度!

Screw 差排→twist boundary

也會強化材料

隨著小角度晶界(tilt 和 twist)的差排密度增加，相差角度也增加，形成大角度。

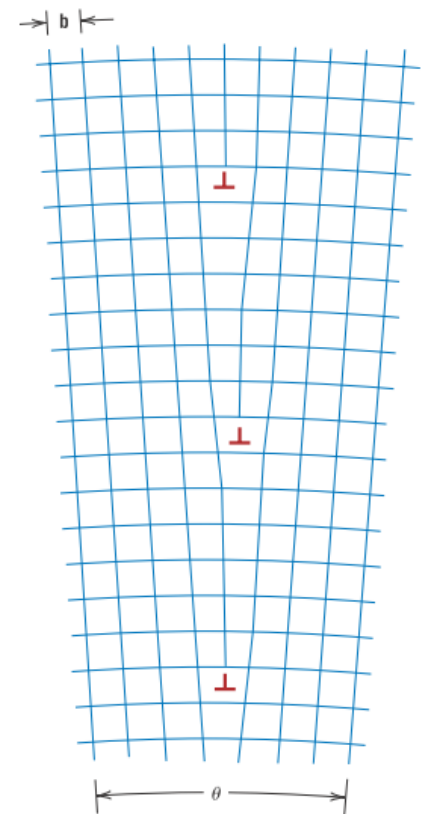
大角度晶界→規則性較少，晶界能是角度的函數，角度越大

→晶界能越高→晶界能態高，雜質在此偏析

*大晶粒→總面積小→總界面能小

(高溫晶粒成長以降低晶界能)

即使晶界這種無序排列，和缺乏規則鍵結，多晶材料還是很強壯，邊界之間的 **cohesive force** 存在，且同材料，單晶和多晶的密度是差不多相同的!!



為啥晶界很好用光學顯微鏡觀察?

因為晶界相對於晶粒好 etch，會產生小 groove，透過顯微鏡可觀察到 dark lines

Twin Boundaries→ a special type of grain boundary across which there is a specific mirror lattice symmetry

這些晶界間的區域→twin

因機械剪力→mechanical twins→BCC.HCP

因退火(再結晶過程)→annealing twins→FCC

Twinning 發生在特定的結晶平面和方向，取決於晶體結構!



這張多晶 brass 試片照片
可觀察出退火雙晶
(就算看不出來，考試也要寫看得出來)

Stacking fault(piling-up fault)→FCC→ABCABCABC，最密堆積平面中斷時，也會強化材料。

*疊差、雙晶、小角度晶界都有局部晶格畸變，都可以強化材料

Phase Boundary→發生於多相材料中，物化特性有突然的變化

Domain wall→鐵磁和亞鐵磁材料中，分開不同磁化方向

以上面缺陷都伴隨著界面能!大小取決於邊界形式和材料，通常，External surface 有最大的晶界能，而 Domain wall 最小

體缺陷 Bulk Defects→ pores, cracks, foreign inclusions, and other phases，通常由製造期間引入

原子振動也可算是一種缺陷，室溫下，振動頻率約 10^{13} 振幅是奈米的幾千倍
顯微技術

Optical Microscopy	1.optical+illumination systems 2.reflecting mode 3.金屬首先使用，所以又稱 metallographic 4.研磨試片→etching 5. an etchant is often chosen that produces a different texture for each phase 6.倍率上限約 2000
Electron Microscopy	成像是由電子束，根據量子力學，速度和波長成反比，加速使電子波長變短，約 0.003nm→短波長造成高倍率，再用 magnetic lenses 成像
	TEM →藉由電子通過試片，試片要薄→可觀察差排，倍率約 10^6 SEM →收即電子的反射束→需電導體，非導體要鍍金屬層→用在材料特性研究，倍率可到 5×10^4
Scanning	1.倍率高達 10^9 →宣告了奈米時代的來臨!!

Probe Microscopy SPM (探針)	2.三度空間影像 3.可用在各種環境 STM (scanning tunneling)-->需用再高真空、且須用於可導電材料 AFM (atom force)-->探針結合懸臂樑， <u>凡德瓦力</u> ，用雷射和光偵測器監測 可用在 <u>所有材料</u> !! 非接觸型-->短距離排斥力；接觸型-->長距離吸引
---	--

倍率 SPM>TEM>SEM>OM；STM、AFM 倍率差不多

晶粒大小決定

intercept method

- 1.規定一長度→l
- 2.取得多次交截數量，算平均→n
- 3.平均交截長度 $L=l/n$
- 4.直徑=L/倍率(想，我直徑一定比圖看到的小很多嘛!)

ASTM 標準

$$N = 2^{n-1}$$

N:100X 下，每平方英吋的平均晶粒數 n:晶粒號碼

$$n = \frac{\log N}{\log 2} + 1$$

n 越大→N 越大→固定面積看到的晶粒數多→晶粒越小

Coarse-grained 初	n<3
Medium-grained	4<n<6
Fine-grained	7<n<9
Ultrafine-grained 超細	n>10

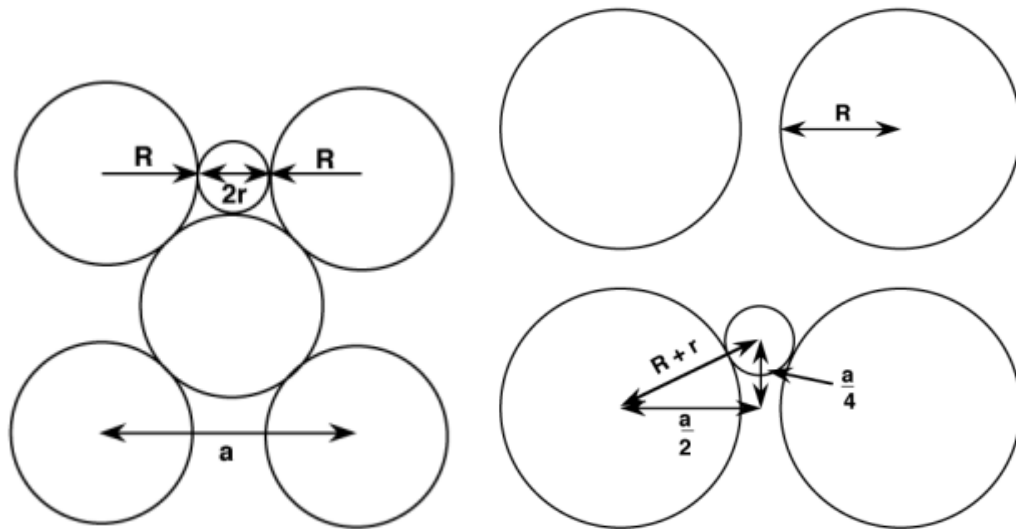
(b) At magnifications other than 100×, use of the following modified form of Equation 4.16 is necessary:

$$N_M \left(\frac{M}{100} \right)^2 = 2^{n-1} \quad (4.17)$$

改用 M 倍率!!，等式右邊不變，因為晶粒號碼是固定的!!改用倍數越大，可看到的晶粒數越小!!!

FCC 格隙位置

BCC 格隙位置



對 FCC.BCC 而言，burger vector 可以表成

$\mathbf{b} = \frac{a}{2}[\text{hkl}]$ 其中[hkl]是最大線原子密度方向!!

For FCC

BCC

Simple Cubic

$$\mathbf{b} = \frac{a}{2} [110] \quad \mathbf{b} = \frac{a}{2} [111] \quad \mathbf{b} = \frac{a}{2} [100]$$

大小:

$$b = \frac{a}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

物冶部分補充

※要會推導平衡空位濃度

※引進非平衡空位濃度的方法

1. quench
2. 形成介金屬化合物
3. 高能量粒子衝擊
4. 差排交互作用
5. 金屬氧化

※理論差排

應力週期性

剪移所需的應力→約 $0.5G$

實際上→約 $10^{-5}G$

差很多，實際上並非剛體般相對滑移，而是從局部，擴展至面。

※差排

滑移與未滑移間→差排線

Edge:布格與差排線垂直→內積等於 0，滑移面唯一

Screw:布格與差排線平行→外積等於 0，滑移面無限多個

※差排應變能正比於布格的平方

※晶界五種自由度

Tilt boundary→2 個

Twist boundary→1 個

Tilt +Twist→2 個

※

小角度晶界用差排模型描述

$$\sin(\theta/2) = b/2h$$

大角度晶界無法用差排模型

→由 Coincidence site boundary→Coincidence site lattice, CSL

其定義的 Σ →原子在共同位置機率大小

Σ 越小→原子排列越規則→能量越低越穩定