

ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

Δεν υπάρχει τέλειος κρύσταλλος.

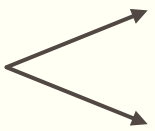
Αυτό που συμβαίνει όταν ένας κρύσταλλος αναπτύσσεται από ένα υγρό ή αέριο είναι η δημιουργία πάρα πολλών ατελειών (ελαττώματα) στη δομή του.

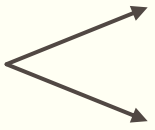
Πολύ συχνά, οι βασικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες εξαρτώνται από αυτές τις ατέλειες.

Σημειακές Ατέλειες

- Γραμμικές Ατέλειες
- Επίπεδες Ατέλειες
- Μη-στοιχειομετρικοί Κρύσταλλοι και Ατελείς Δομές
- Ύαλοι και Άμορφα Υλικά

Είδη κρυσταλλικών ατελειών

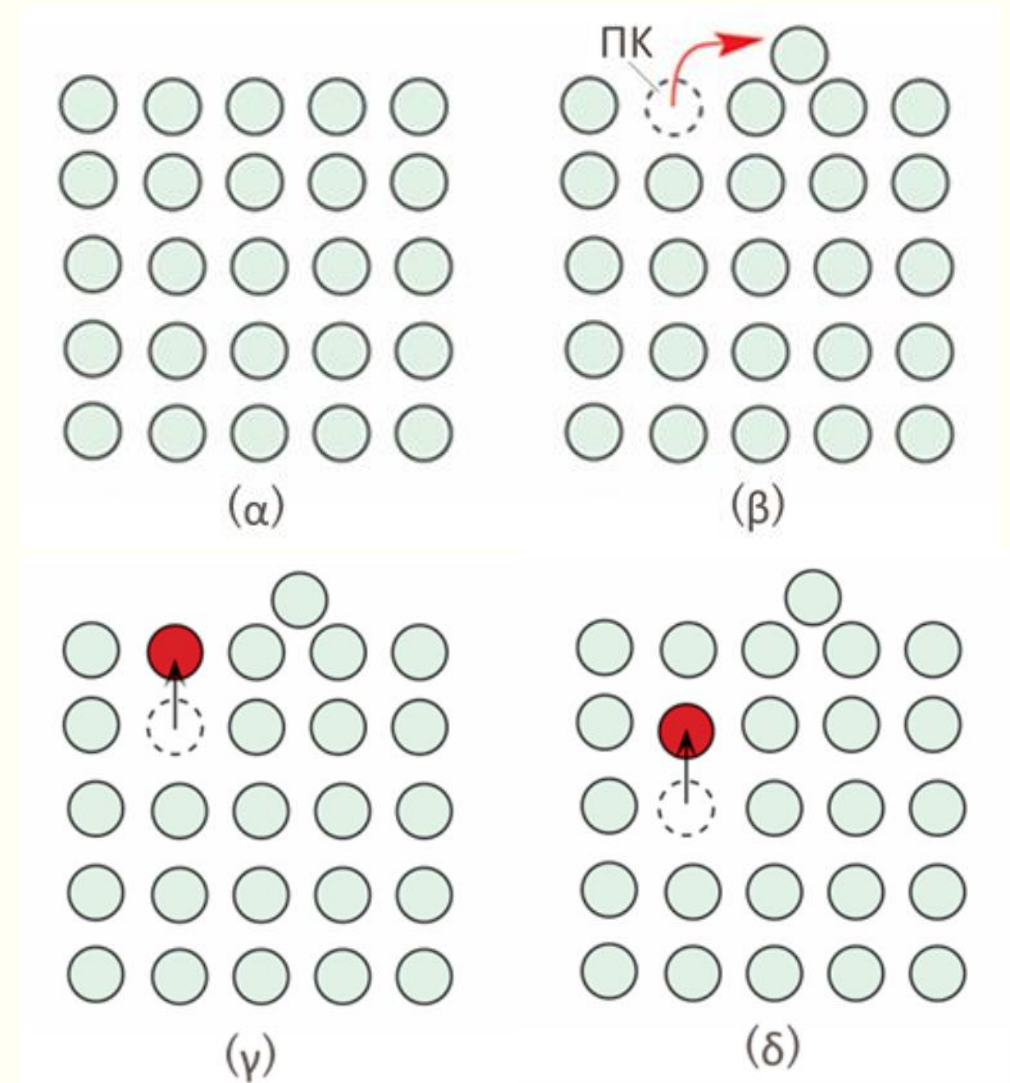
Σημειακές ατέλειες  Πλεγματικά κενά
Προσμίξεις

Γραμμικές ατέλειες  Εξαρθρώσεις ακμής
Ελικοειδείς εξαρθρώσεις

Επίπεδες ατέλειες Όρια κόκκων

Σημειακές Ατέλειες: Πλεγματικά κενά – Μηχανισμός δημιουργίας και διάχυσης

- Σε ένα κρύσταλλο χωρίς πλεγματικά κενά, εικ. (α), η μεταπήδηση ενός μεγάλης ενέργειας επιφανειακού ατόμου σε νέα θέση στη επιφάνεια αφήνει **πλεγματικό κενό** (Vacancy), βλ. (ΠΚ) στην εικ. (β).
- Ένα γειτονικό άτομο μεταπηδά (διαχέεται) για να καλύψει το ΠΚ δημιουργώντας νέο ΠΚ στο εσωτερικό του κρυστάλλου, εικ. (γ)
- Μέσω της διάχυσης των ατόμων, το ΠΚ διαχέεται μέσα στον κρύσταλλο, εικ. (δ).



Συνέχεια ♦

Συγκέντρωση σημειακών ατελειών

- Συγκέντρωση πλεγματικών κενών, n_V , σε συνθήκες ισορροπίας

$$n_V = N e^{-\frac{E_V}{kT}}$$

N ο αριθμός ατόμων ανά μονάδα όγκου στον κρύσταλλο

E_V η μέση ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός κενού στην επιφάνεια του κρυστάλλου

T η θερμοκρασία του κρυστάλλου

- Για $T > 0$, υπάρχει πάντα κάποια συγκέντρωση πλεγματικών κενών ($n_V > 0$)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1.18

Σε κρύσταλλο Al , $E_V = 0.7 \text{ eV}$. Να υπολογιστεί ποσοστιαία συγκέντρωση πλεγματικών κενών, n_V/N , στον κρύσταλλο σε θερμοκρασία δωματίου ($T = 300 \text{ K}$) και στη θερμοκρασία τήξης, $660 \text{ }^\circ\text{C}$.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σε θερμοκρασία δωματίου ($T = 300 \text{ K}$)

$$\frac{n_V}{N} = e^{-\frac{E_V}{kT}} = \exp \left[-\frac{(0.7 \text{ eV})(1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K})} \right] = 1.7 \times 10^{-12}$$

δηλαδή, περίπου 2 ΠΚ ανά 1 τρισ. (10^{12}) άτομα

Στους $660 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T = 933 \text{ K}$)

$$\frac{n_V}{N} = e^{-\frac{E_V}{kT}} = \exp \left[-\frac{(0.7 \text{ eV})(1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(933 \text{ K})} \right] = 1.7 \times 10^{-4}$$

δηλαδή, περίπου 2 ΠΚ ανά 10000 άτομα

Συμπέρασμα: για την ακρίβεια, στη θερμοκρασία τήξης, σχεδόν 1 στα 6000 ($\frac{1}{1.7 \times 10^{-4}}$) άτομα Al λείπουν από το πλέγμα. Που έχουν πάει;

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1.19

(α) Στον κρύσταλλο *Ge*, $E_V = 2.2 \text{ eV}$. Υπολογίστε την αντίστοιχη ποσοστιαία συγκέντρωση πλεγματικών κενών στον κρύσταλλο σε θερμοκρασία $938 \text{ }^\circ\text{C}$, ακριβώς κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Στους $938 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T = 1211 \text{ K}$)

$$\frac{n_V}{N} = e^{-\frac{E_V}{kT}} = \exp\left(-\frac{(2.2 \text{ eV})(1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(1211 \text{ K})}\right) = 7 \times 10^{-10}$$

δηλαδή, ~ 5 τάξεις μεγέθους μικρότερη από του *Al* στη θερμοκρασία τήξης του (1.7×10^{-4}).

Συμπέρασμα: Τα πλεγματικά κενά στους ομοιοπολικούς κρυστάλλους 'κοστίζουν' ενεργειακά πολύ περισσότερο από ότι στα μέταλλα.

(β) Ποιά είναι η συγκέντρωση πλεγματικών κενών δεδομένης της ατομικής μάζας $M_{at} = 72.64 \text{ g/mol}$ και της πυκνότητας $\rho = 5.32 \text{ g/cm}^3$ του κρυστάλλου *Ge*;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

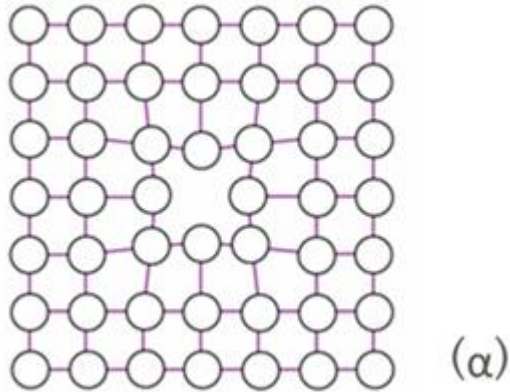
Η συγκέντρωση ατόμων (αριθμός ατόμων/μονάδα όγκου) στο *Ge* είναι

$$N = \frac{\rho N_A}{M_{at}} = \frac{(5.32 \text{ g/cm}^3)(6.022 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})}{72.64 \text{ g/mol}} = 4.41 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$$

οπότε

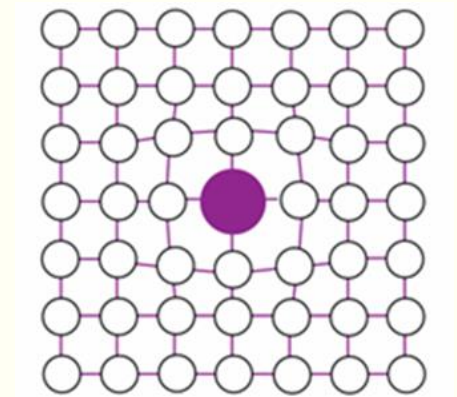
$$n_V = (4.4 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3)(7 \times 10^{-10}) = 3.1 \times 10^{13} \text{ vacancies/cm}^3$$

Σημειακές Ατέλειες: Προσμίξεις



- Σημειακή ατέλεια σε μορφή πλεγματικού κενού στον κρύσταλλο, εικ. (α)
⇒ Παραμόρφωση πλέγματος γύρω από το ΠΚ

- **Πρόσμιξη αντικατάστασης** (substitutional impurity): Ένα ξένο άτομο αντικαθιστά άμεσα ένα εγγενές άτομο του μητρικού πλέγματος, εικ. (β)
- Η προκύπτουσα δομή ονομάζεται **στερεό διάλυμα αντικατάστασης** (substitutional solid solution)
- Αν το άτομο πρόσμιξης (impurity atom) μεγαλύτερο από τα εγγενή άτομα ⇒ Πλέγμα γύρω από την πρόσμιξη υπό τάση (συμπίεση)



(β)

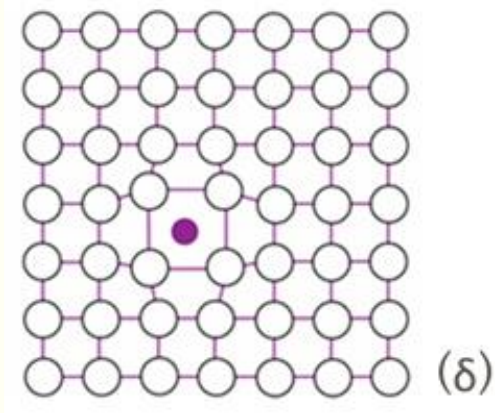
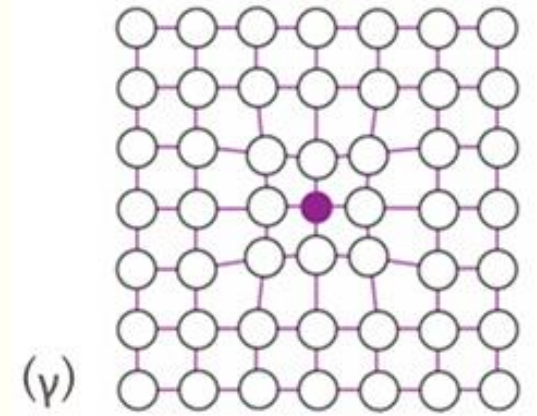
▪ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

- Πρόσμιξη As σε κρύσταλλο Si (Ημιαγωγός p -τύπου)

Συνέχεια ♦

Σημειακές Ατέλειες: Πρόσμιξεις

- Εικ. (γ): Πρόσμιξη αντικατάστασης με άτομο πρόσμιξης μικρότερο από τα εγγενή άτομα \Rightarrow Αποσυμπίεση πλέγματος (εκτατικές τάσεις) γύρω από την πρόσμιξη

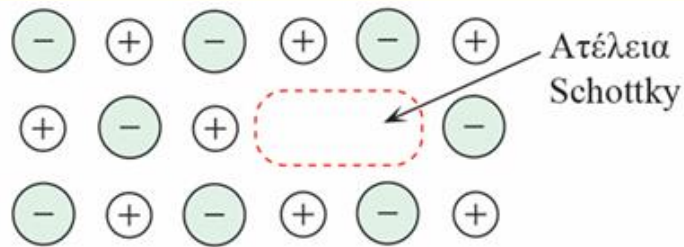


Εικ. (δ): Πρόσμιξη παρεμβολής (interstitial impurity) στον κρύσταλλο: Το άτομο πρόσμιξης καταλαμβάνει παραπλεγματική θέση

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Άτομα C σε BCC κρύσταλλο $\alpha - Fe$.

Σημειακές Ατέλειες Ιοντικών Κρυστάλλων



- **Ατέλεια Schottky** (Schottky defect): Απουσία ζεύγους κατιόντος-ανιόντος (συνήθως, μετακίνηση στην επιφάνεια κρυστάλλου)

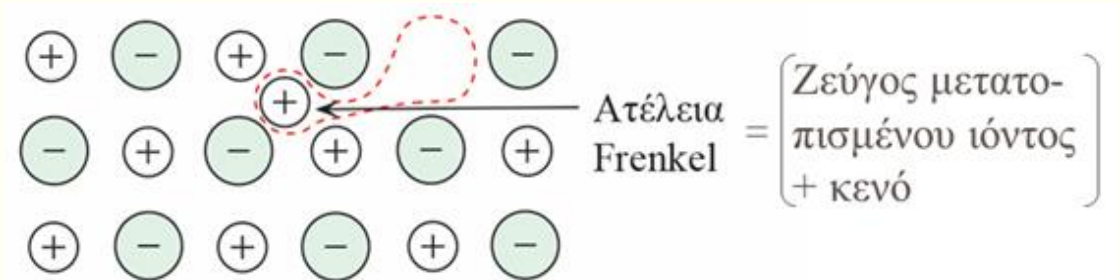
- Διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας κρυστάλλου
- Ευθύνονται για τις κυριότερες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες αλογονούχων αλκαλίων

- **Ατέλεια Frenkel** (Frenkel defect): Μετακίνηση ιόντος μητρικής δομής σε παρακείμενη πλεγματική θέση.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Κρύσταλλος $AgCl$ (Ag^+ σε παραπλεγματική θέση)

Συγκέντρωση ατελειών Frenkel

$$n_V = N e^{-\frac{E_{defect}}{kT}}$$



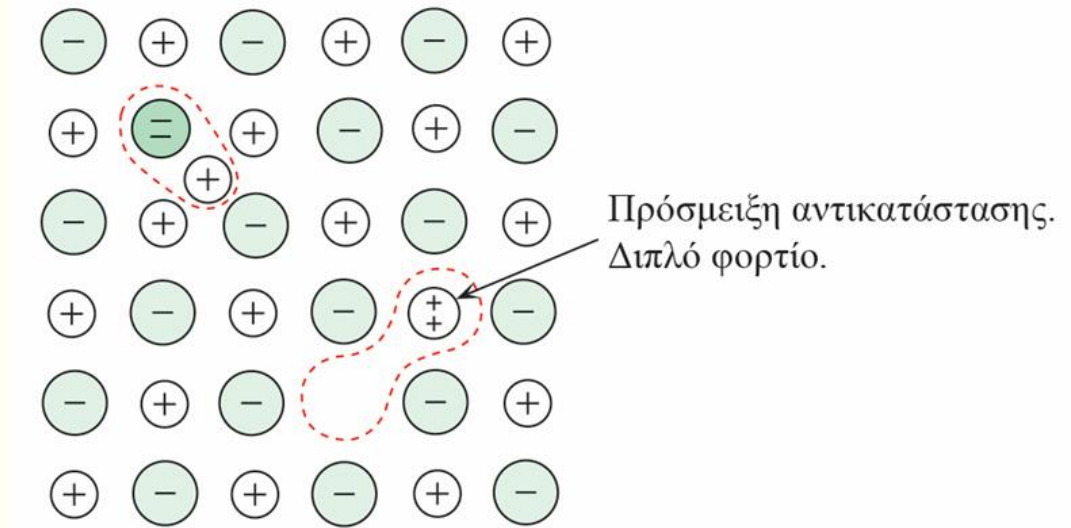
Συνέχεια ♦

Σημειακές Ατέλειες Ιοντικών Κρυστάλλων

- Ιοντικός κρύσταλλος με ξένα άτομα αντικατάστασης και παρεμβολής
- Ο ιοντικός κρύσταλλος **πρέπει να παραμένει συνολικά ουδέτερος**

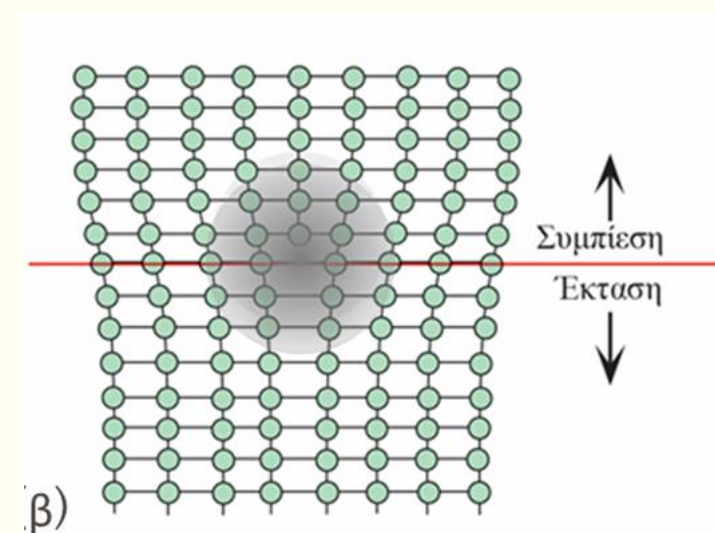
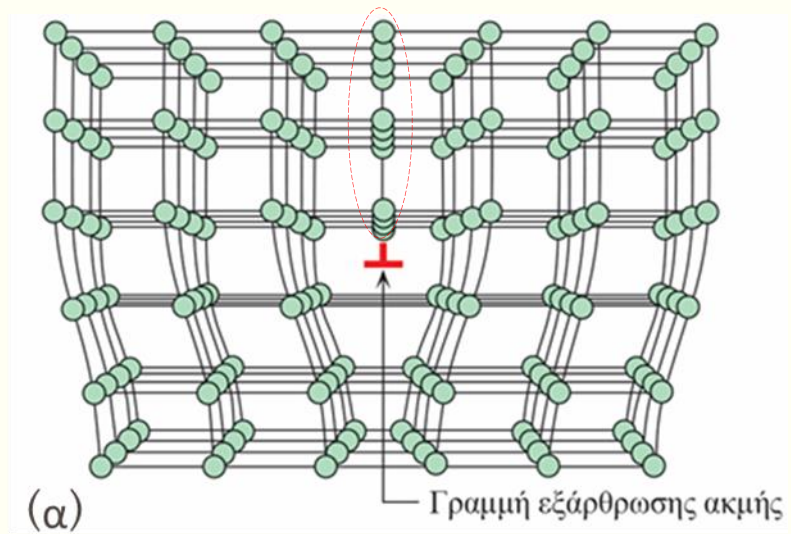
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ σε κρύσταλλο $NaCl$

1. Αντικατάσταση Na^+ από $Mg^{2+} \Rightarrow$ είτε απουσία 1 ιόντος Na^+ (εικ.) είτε παρουσία 1 επιπλέον ιόντος Cl^-
2. Αντικατάσταση Cl^- από $O^{2-} \Rightarrow$ είτε παρουσία 1 επιπλέον κατιόντος (συνήθως, παραπλεγματική θέση, εικ.) είτε απουσία 1 ιόντος Cl^-



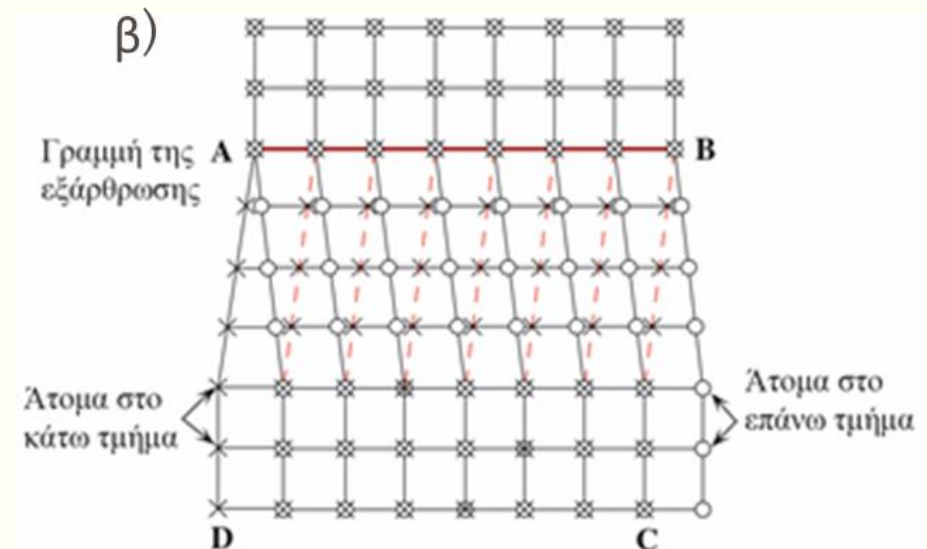
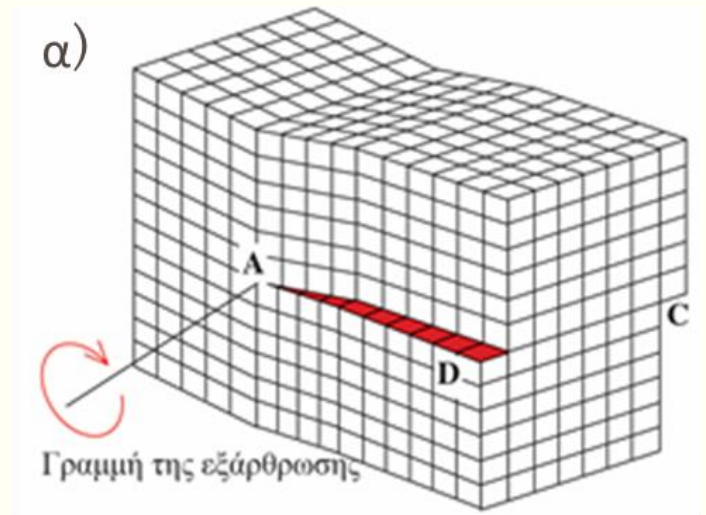
Γραμμικές Ατέλειες – Εξαρθρώσεις Ακμής

- Γραμμική ατέλεια σχηματίζεται όταν ένα κρυσταλλικό επίπεδο τερματίζεται μέσα στον κρύσταλλο, εικ. (α)
- Τα γειτονικά κρυσταλλικά επίπεδα πάνω από το μη-πλήρες επίπεδο μετατοπίζονται σχετικά με τα επίπεδα από κάτω
- Ονομάζονται **εξαρθρώσεις ακμής** (edge dislocation), συμβολίζονται με ανεστραμμένο **T**
- Γύρω από την παραμόρφωση της εξάρθρωσης αναπτύσσεται πεδίο τάσεων [σκιασμένη περιοχή, εικ. (β)].
- Οφείλεται στη **συμπίεση** των δεσμών των ατόμων πάνω από την εξάρθρωση και την **έκταση** τους από κάτω, εικ. (β)
- Μέση ενέργεια απαιτούμενη για τη δημιουργία μιας εξάρθρωσης $\sim 100 \text{ eV}$ (συγκρ. $\sim 1 \text{ eV}$ για σημειακή ατέλεια)
- Δεν σχηματίζονται σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας. Απαιτούν επιβολή εξωτερικής τάσης κατά την ανάπτυξη.



Γραμμικές Ατέλειες – Ελικοειδής Εξάρθρωση

- Ελικοειδής εξάρθρωση (screw dislocation): διαχωρισμός και μετατόπιση **κατά μία ατομική απόσταση** ενός τμήματος του κρυστάλλου από το άλλο, εικ. (α)
- Το κυκλικό βέλος γύρω από τη **γραμμή της εξάρθρωσης** υποδεικνύει την ελικοειδή
- Απομακρυνόμενοι από τη γραμμή της εξάρθρωσης, η θέση των ατόμων στο πάνω μέρος του κρυστάλλου βρίσκεται σε αναντιστοιχία προς τη θέση των ατόμων στο κάτω μέρος, εικ. (β)
- Στο άκρο του κρυστάλλου, η μετατόπιση του κρυσταλλικού επιπέδου ισούται με μια ολόκληρη ατομική απόσταση, εικ. (β)



Συνέχεια ♦

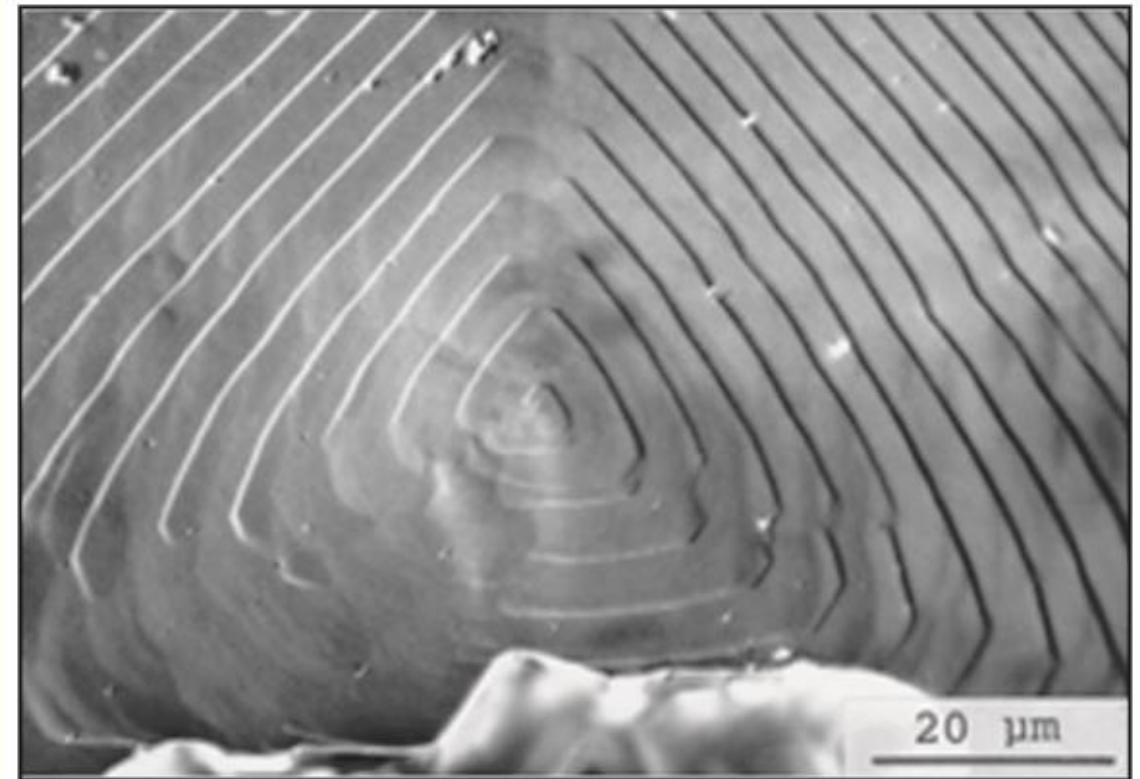
Γραμμικές Ατέλειες – Ελικοειδής Εξάρθρωση

- Γραμμικές ατέλειες όπως φαίνονται στο μικροσκόπιο διέλευσης δέσμης (transition electron microscope, TEM)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

(Εικ.) Ελικοειδής σχηματισμός (ατέλειες) κατά τη διαδικασία ανάπτυξης συνθετικού διαμαντιού πάνω στην (111) επιφάνεια φυσικού διαμαντιού με χρήση Na_2CO_3 σε πίεση 5.5 GPa και θερμοκρασία 1600°C

H. Kanda, NIMS, Ibaraki, Japan

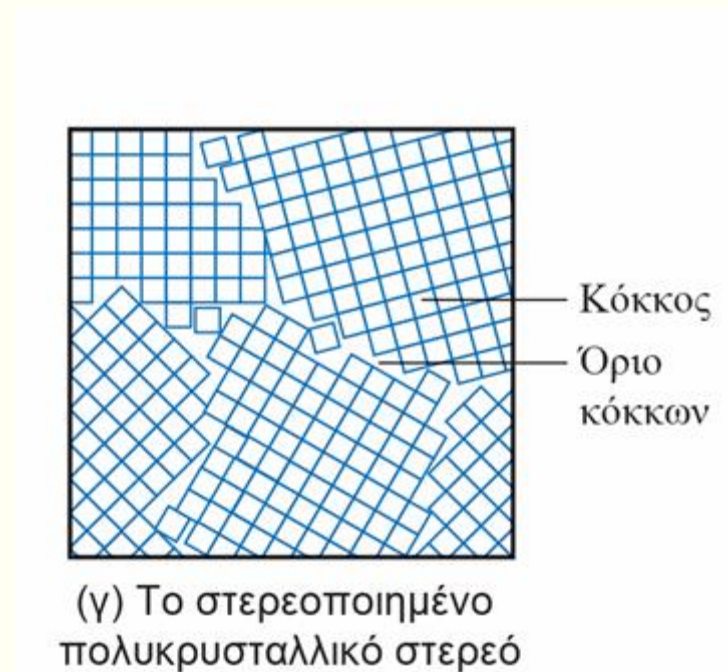
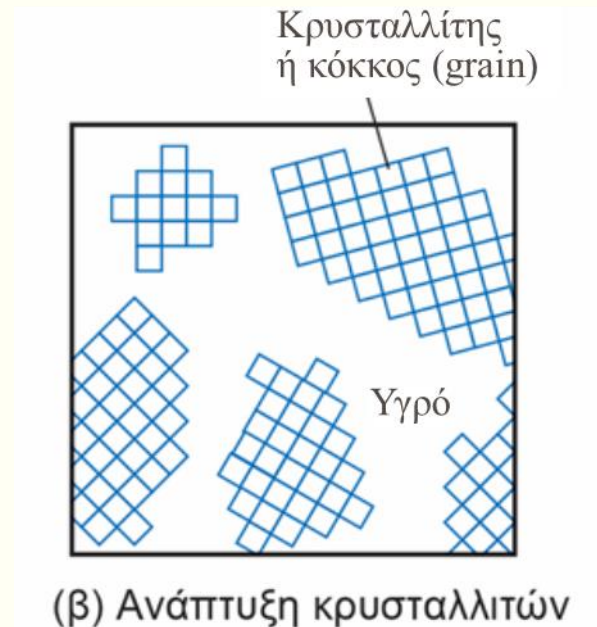
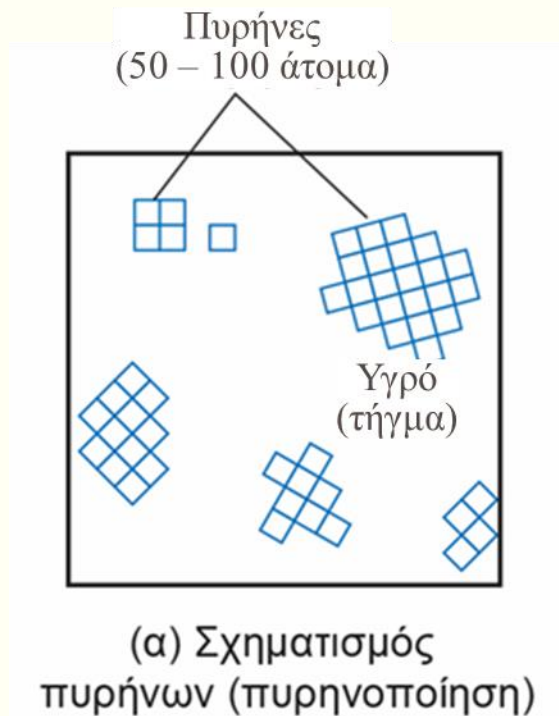


Εξαρθρώσεις και φυσικές ιδιότητες κρυσταλλικών υλικών

- Μηχανικές ιδιότητες μετάλλων: οι εξαρθρώσεις καθορίζουν ολοκληρωτικά την πλαστική ή μόνιμη παραμόρφωσή τους (plastic/permanent deformation)
- Ηλεκτρικές ιδιότητες στα μέταλλα: αυξάνουν την ειδική αντίσταση
- Ηλεκτρικές ιδιότητες σε ημιαγωγούς: αυξάνουν τα ρεύματα διαρροής, προκαλούν ηλεκτρικό θόρυβο

Επίπεδες Ατέλειες Πολυκρυσταλλικών Υλικών – Όρια κόκκων

- Οι φάσεις στερεοποίησης πολυκρυσταλλικού στερεού από το τήγμα του
 - Πυρηνοποίηση** (nucleation) (οι κύβοι παριστάνουν τα άτομα)
 - Ανάπτυξη **κρυσταλλιτών** (crystallites) σε **τυχαίες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις**
 - Τελικό **πολυκρυσταλλικό στερεό**

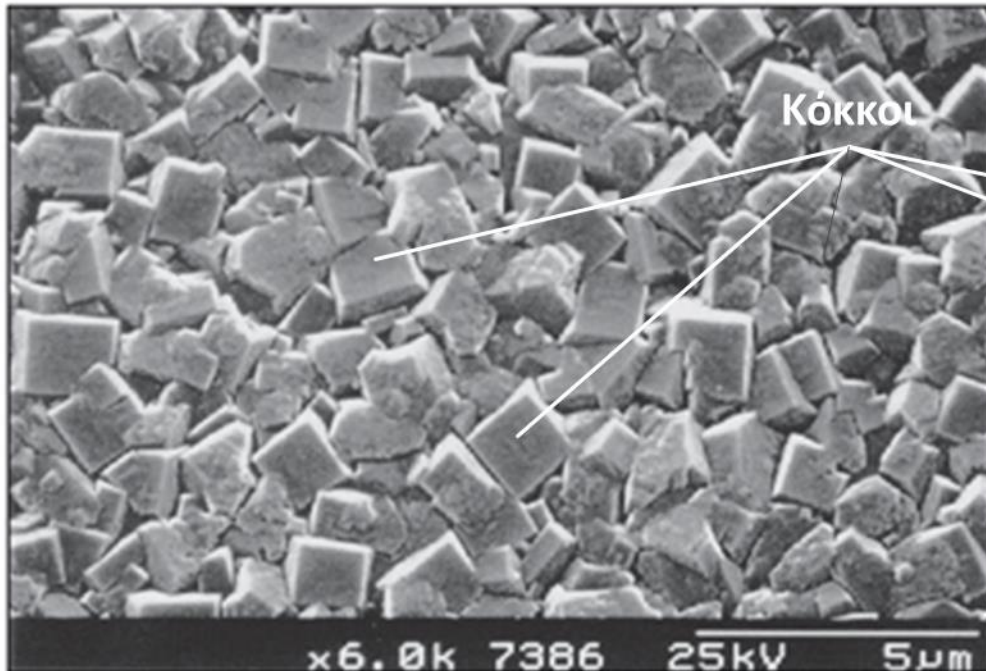


Συνέχεια ♦

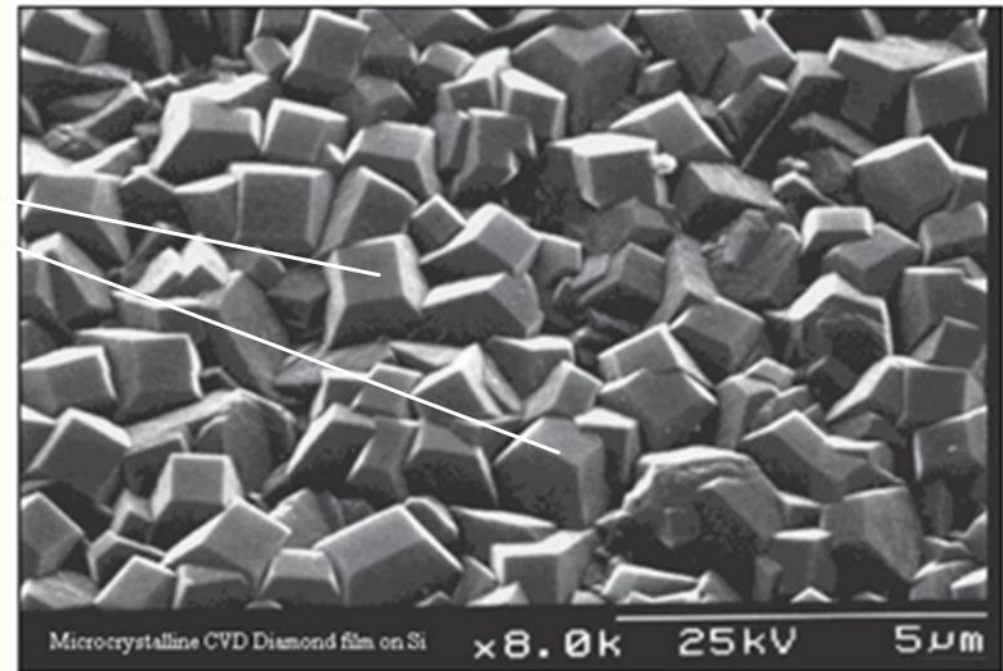
Επιφάνειες πολυκρυσταλλικών υλικών

Υμένιο πολυκρυσταλλικού διαμαντιού πάχους 6 μm αναπτυγμένο στην (100) επιφάνεια μονοκρυσταλλικού πυριτίου

▪ Μεγέθυνση SEM: 6000



▪ Μεγέθυνση SEM: 8000



Μη-στοιχειομετρικοί Κρύσταλλοι και Ατελείς Δομές

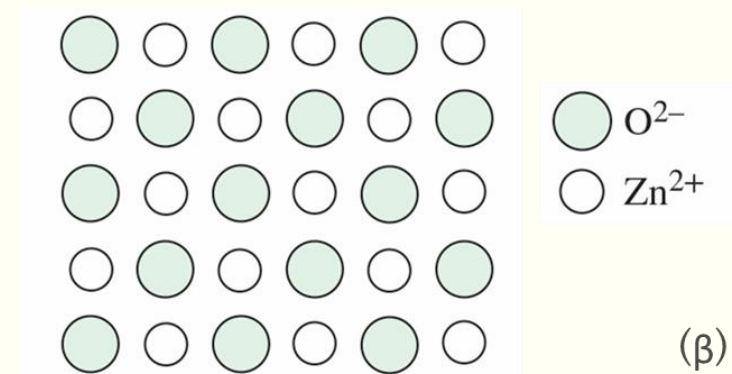
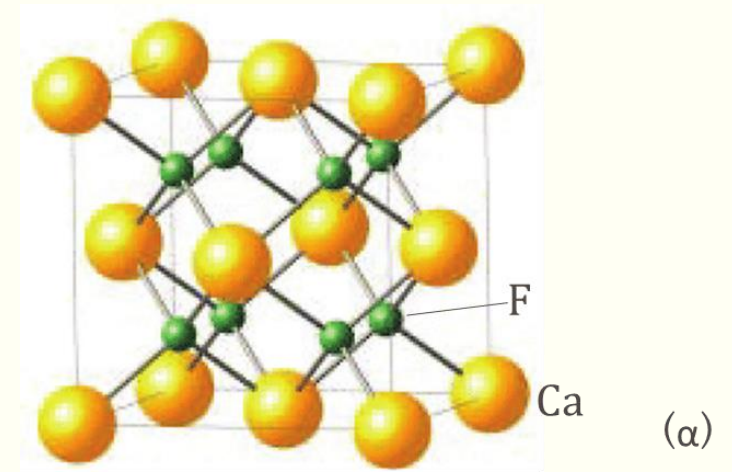
Στοιχειομετρική (stoichiometric) ένωση = ακέραιος λόγος συστατικών ατόμων



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

- CaF_2 (Φθορίτης): 2 άτομα F σχηματίζουν δεσμό με 1 άτομο Ca, εικ. (α), 3D
- ZnO (εικ.): 1 άτομο O (σε μορφή ανιόντων O^{2-}) αντιστοιχεί σε 1 άτομο Zn (σε μορφή κατιόντων Zn^{2+}) εικ. (β), 2D

Σε στοιχειομετρική αναλογία, ο κρύσταλλος είναι ουδέτερος



Συνέχεια ♦

Μη-στοιχειομετρικοί Κρύσταλλοι και Ατελείς Δομές

Στο **μη-στοιχειομετρικό** (non-stoichiometric) ZnO , (εικ.), υπάρχει **πλεόνασμα** ατόμων **Zn**

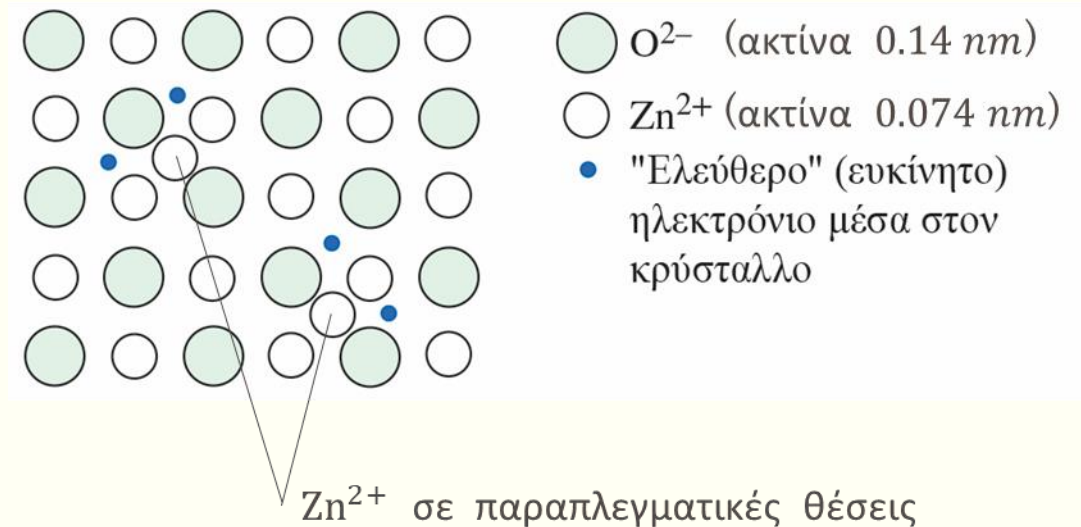
Συμβαίνει αν υπάρχει **έλλειψη οξυγόνου** κατά την παρασκευή της ένωσης

Τα πλεονάζοντα άτομα Zn καταλαμβάνουν παραπλεγματικές θέσεις σε μορφή ιόντων Zn^{2+}

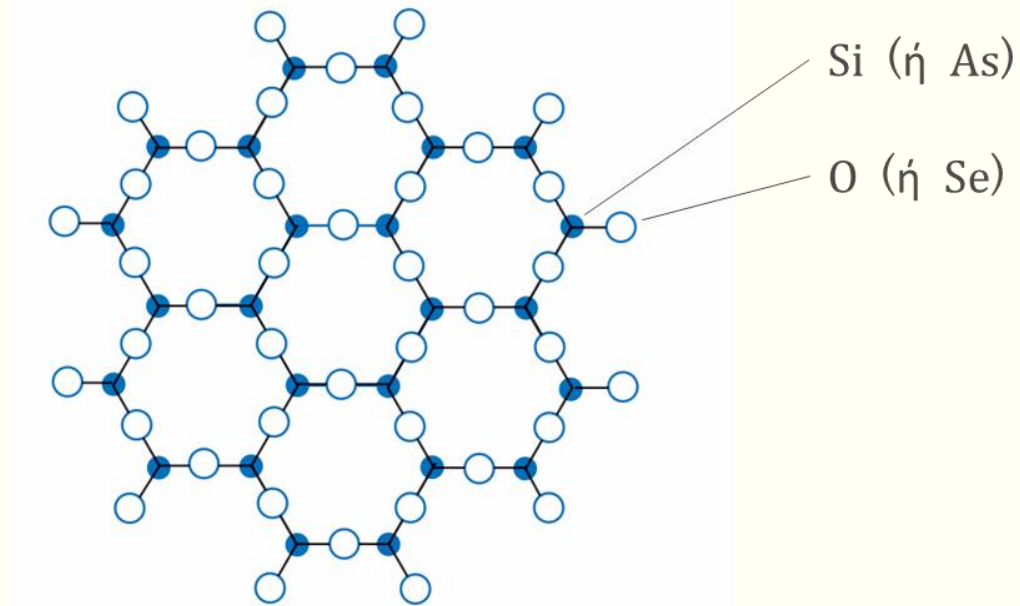
Τα ηλεκτρόνια από Zn^{2+} παραμένουν ελεύθερα στον κρύσταλλο (δεν μπορούν να δεσμευτούν από τα ανιόντα O^{2-})

Αποτέλεσμα: Το μη-στοιχειομετρικό ZnO διαθέτει

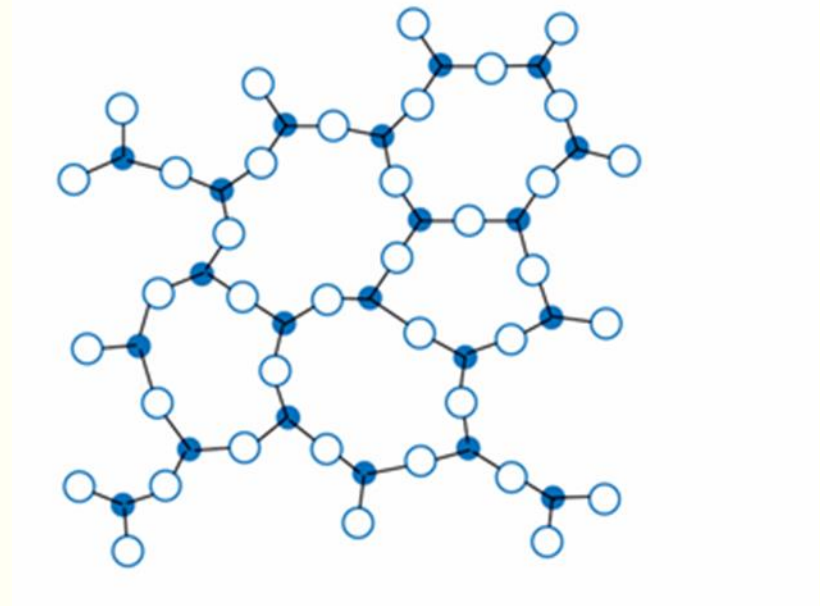
- Zn^{2+} σε παραπλεγματικές θέσεις
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω ελευθέρων e



Ύαλοι και Άμορφοι Ημιαγωγοί



(α) Ένα κρυσταλλικό στερεό, το οποίο θυμίζει το κρυσταλλικό SiO_2 (πυκνότητα = 2.6 g cm^{-3}).

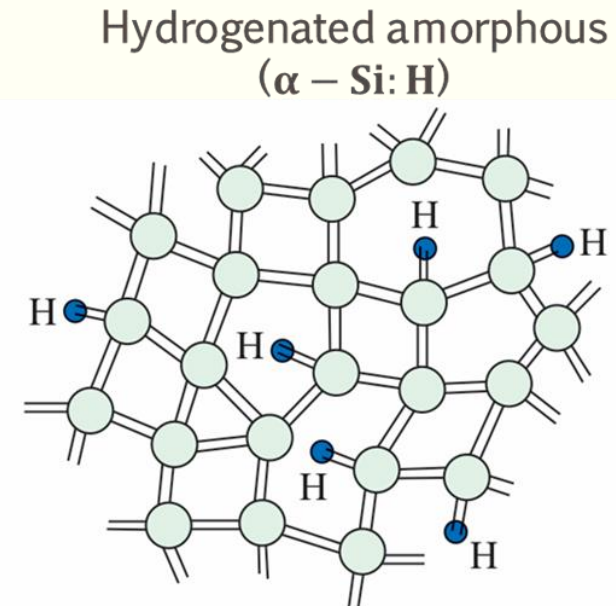
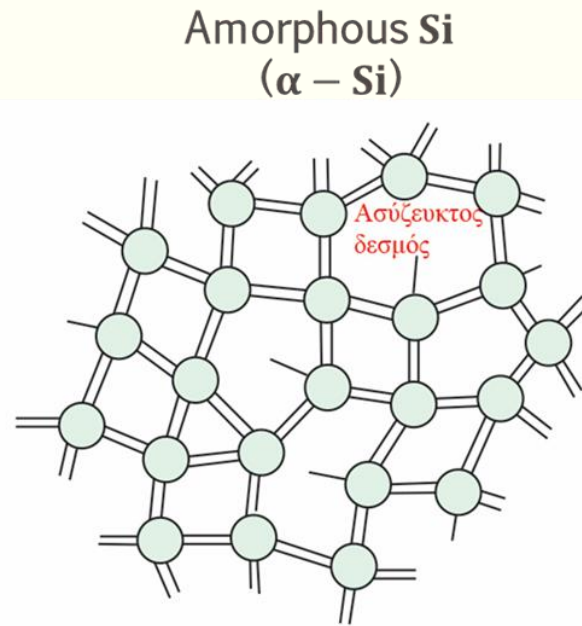
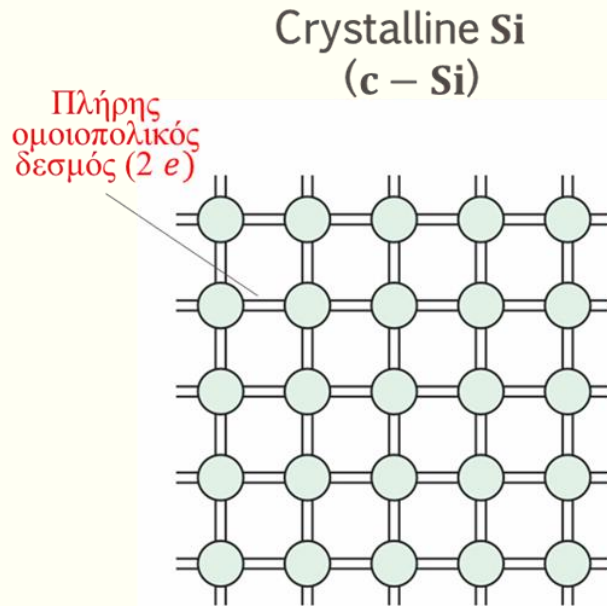


(β) Ένα άμορφο στερεό, το οποίο θυμίζει την υαλώδη πυριτία (SiO_2), απευθείας στερεοποιημένο από το τήγμα (πυκνότητα = 2.27 g cm^{-3}).

- Περιοδικότητα (long range order)
- Υψηλός βαθμός συμμετρίας γύρω από κάθε άτομο

- Έλλειψη συμμετρίας: διαφοροποιήσεις στη γωνία μεταξύ δεσμών, περιστροφή δεσμών (bond twisting)
- Δομή παγωμένου υγρού

Κρυσταλλικό, Άμορφο και Υδρογονωμένο Si



- Η δομή περιέχει κενά και ασύζευκτους δεσμούς
- Δεν υπάρχει τάξη σε μεγάλη κλίμακα

- Σε ένα πραγματικό υλικό ο αριθμός H είναι πολύ μικρότερος από ότι δείχνεται στην εικόνα

Κρυσταλλικό, Άμορφο και Υδρογονωμένο Si

	Crystalline Si (c-Si)	Amorphous Si (a-Si)	Hydrogenated a-Si (a-Si:H)
Structure	Diamond cubic.	Short-range order only. On average, each Si covalently bonds with four Si atoms. Has microvoids and dangling bonds.	Short-range order only. Structure typically contains 10% H. Hydrogen atoms passivate dangling bonds and relieve strain from bonds.
Typical preparation	Czochralski technique.	Electron beam evaporation of Si.	Chemical vapor deposition of silane gas by RF plasma.
Density (g cm ⁻³)	2.33	About 3–10% less dense.	About 1–3% less dense.
Electronic applications	Discrete and integrated electronic devices.	None	Large-area electronic devices such as solar cells, thin film transistors (TFTs) in flat panel displays and flat panel indirect conversion X-ray detectors.