

Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών

Υλικά Ηλεκτρονικής & Διατάξεις

3^η σειρά διαφανειών

Δημήτριος Λαμπάκης

Τύποι Στερεών

Βασική Ερώτηση: Πως τα άτομα διατάσσονται στο χώρο ώστε να σχηματίσουν στερεά;

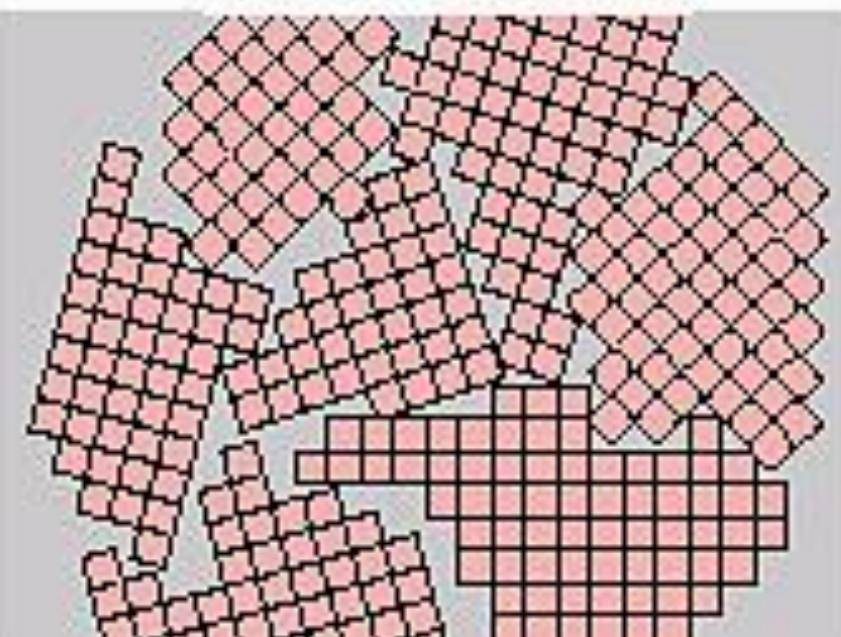
Τύποι Στερεών

- Κρυσταλλικό υλικό: τα άτομα αυτό-οργανώνονται σε μια περιοδική διάταξη.
- Μονοκρύσταλλος: Τα άτομα είναι σε μια επαναλαμβανόμενη (ή περιοδική) διάταξη σε όλη την έκταση του υλικού
- Πολυκρυσταλλικό υλικό: αποτελείται από πολλούς μικροκρυστάλλους (ή κόκκους)
- Άμορφο υλικό: αταξία - έλλειψη μιας συστηματικής διάταξης των ατόμων

Τύποι Στερεών

Παράδειγμα: Ένα πολυκρυσταλλικό υλικό από πολλούς μικροκρυστάλλους ή κόκκους (*grains*).

Οι κόκκοι έχουν διαφορετικό κρυσταλλικό προσανατολισμό. Στις περιοχές όπου συναντιούνται οι κόκκοι υπάρχει μια ατομική αναντιστοιχία. Αυτές οι περιοχές καλούνται όρια των κόκκων.

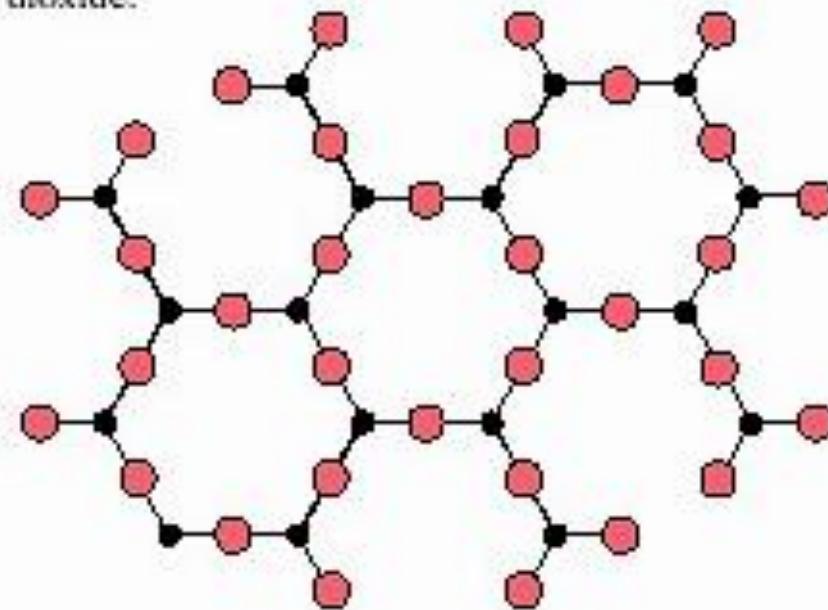


Τύποι Στερεών

Παραδείγματα

Κρυσταλλικό SiO_2

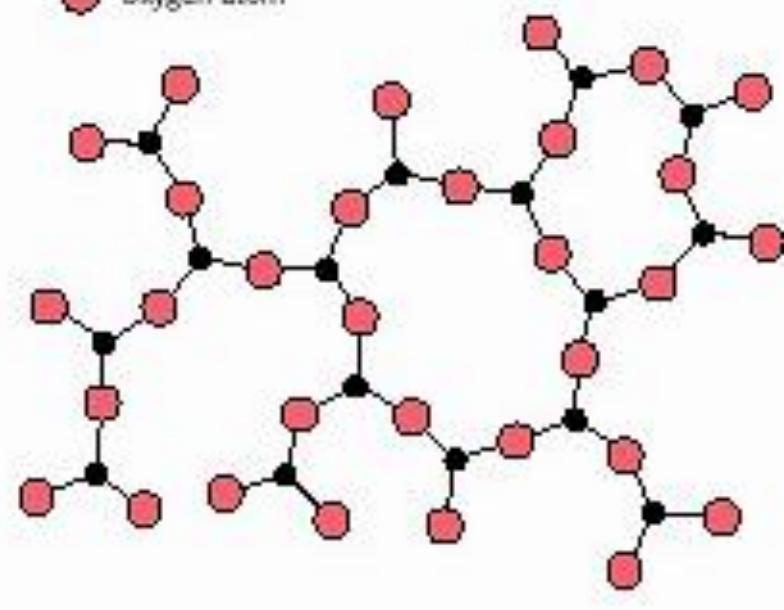
Crystalline silicon dioxide.



(a)

Άμορφο SiO_2

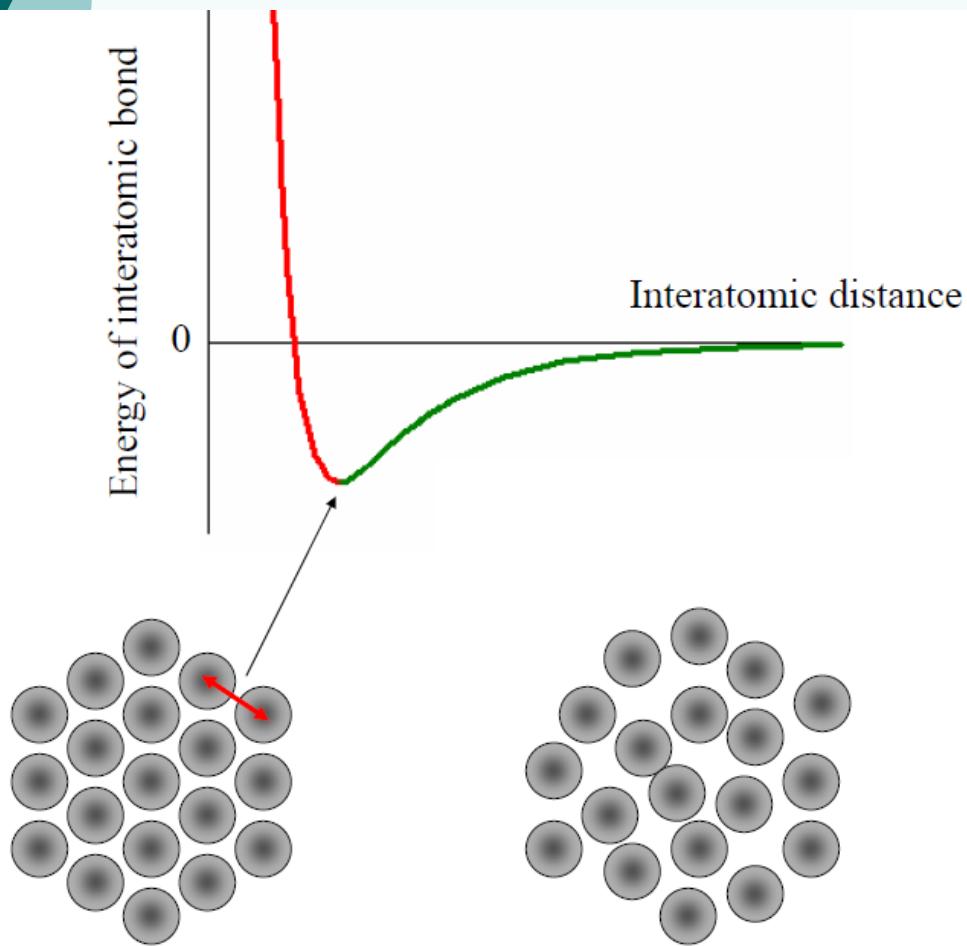
Silicon atom
Oxygen atom



(b)

Κρυσταλλικές δομές

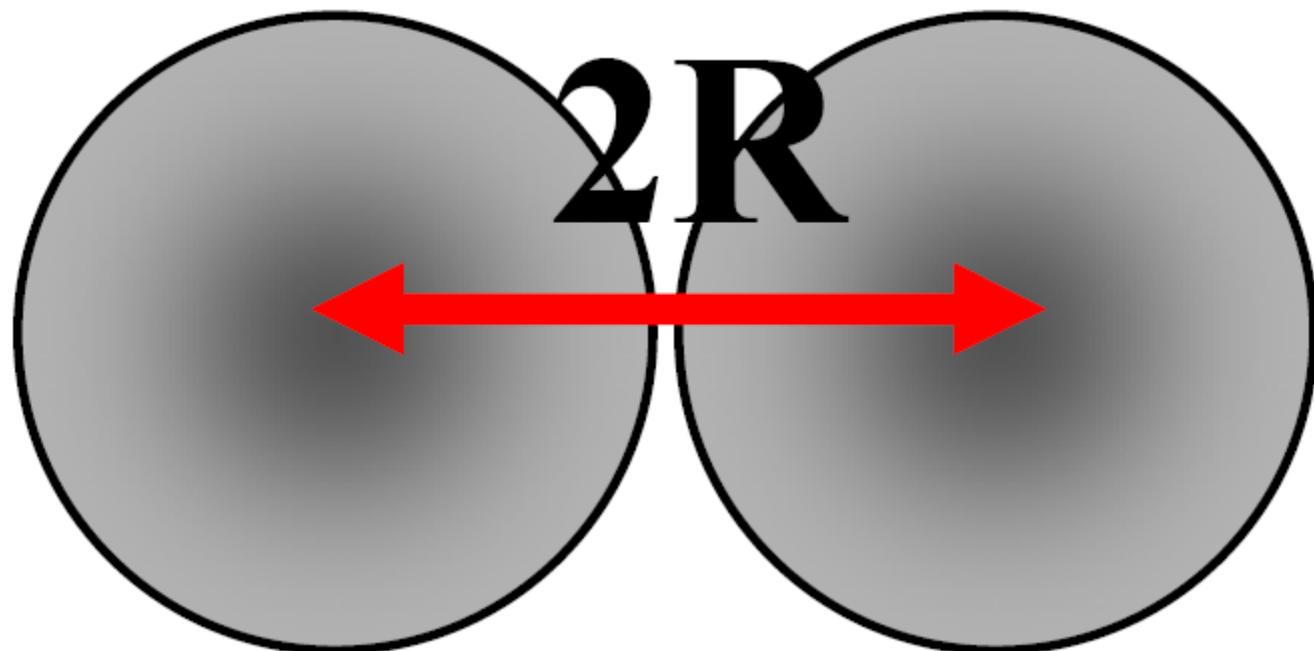
Γιατί τα άτομα αυτό-οργανώνονται σε μια συστηματική διάταξη (δηλαδή σε κρύσταλλο)?



Η ενέργεια του κρυστάλλου είναι μικρότερη από την ενέργεια του άμορφου στερεού.

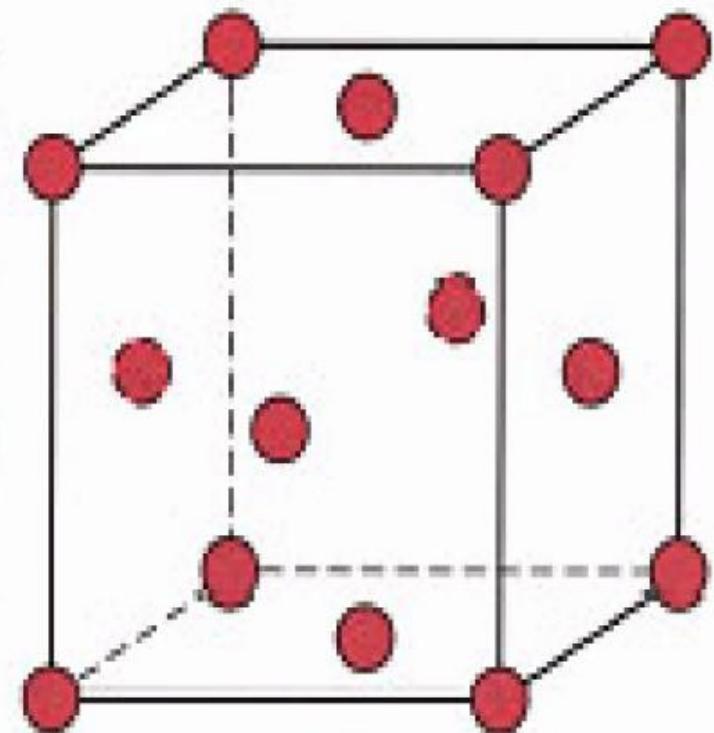
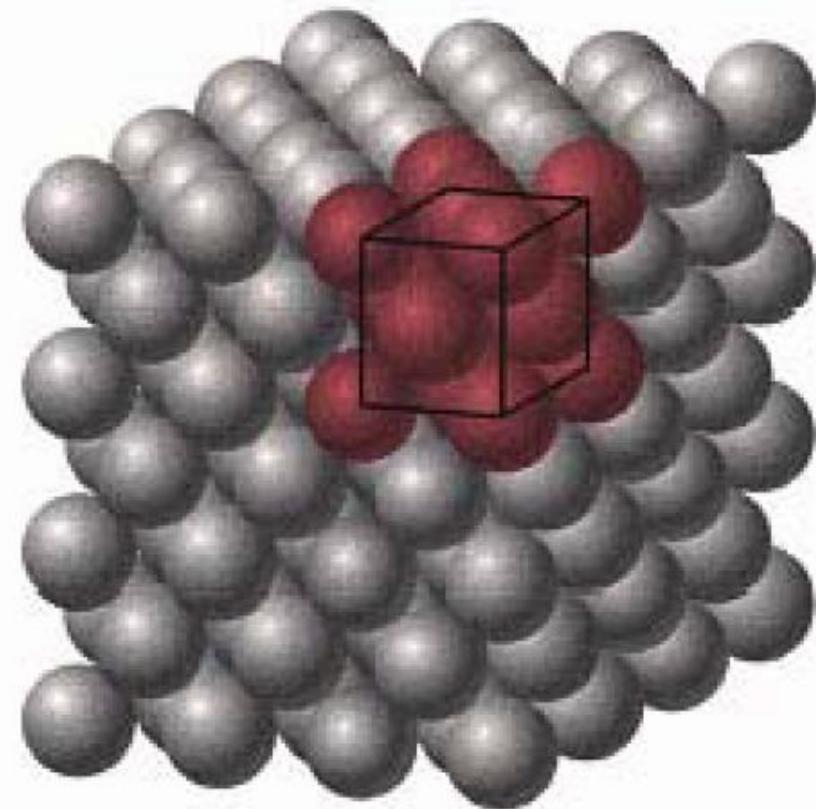
Κρυσταλλικές δομές

Για τη μελέτη των κρυσταλλικών δομών θεωρούμε τα άτομα ως συμπαγείς σφαίρες καθορισμένης ακτίνας, όπου η μικρότερη απόσταση μεταξύ τους είναι μια διάμετρος της συμπαγούς σφαίρας.



Κρυσταλλικές δομές

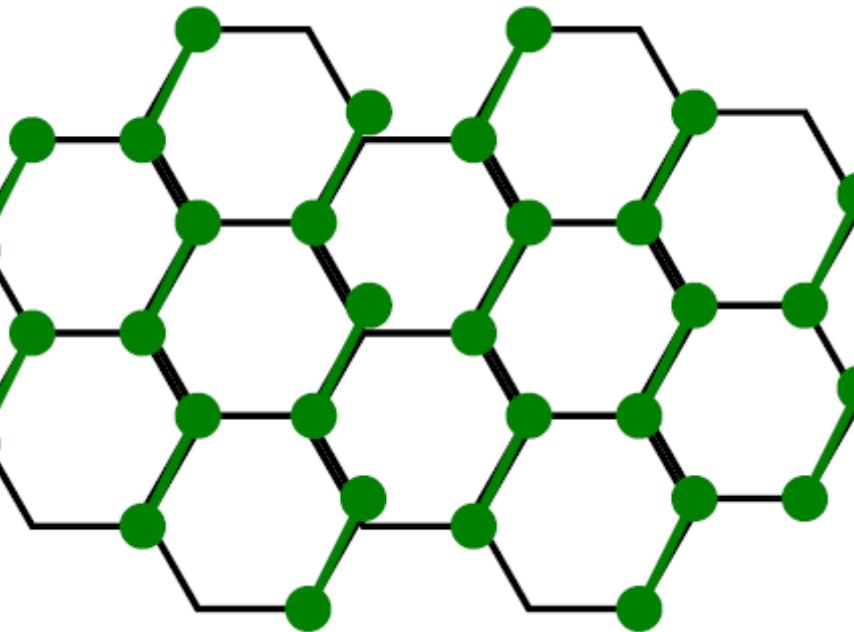
Μπορούμε ακόμη να θεωρήσουμε την κρυσταλλική δομή ως ένα πλέγμα σημείων στα κέντρα των σφαιρών/ατόμων.



Μοναδιαία κυψελίδα

Η **μοναδιαία κυψελίδα** είναι μια δομική μονάδα που μπορεί να περιγράψει την κρυσταλλική δομή.

Η επαναληψιμότητα της μοναδιαίας κυψελίδας δίνει όλον τον κρύσταλλο

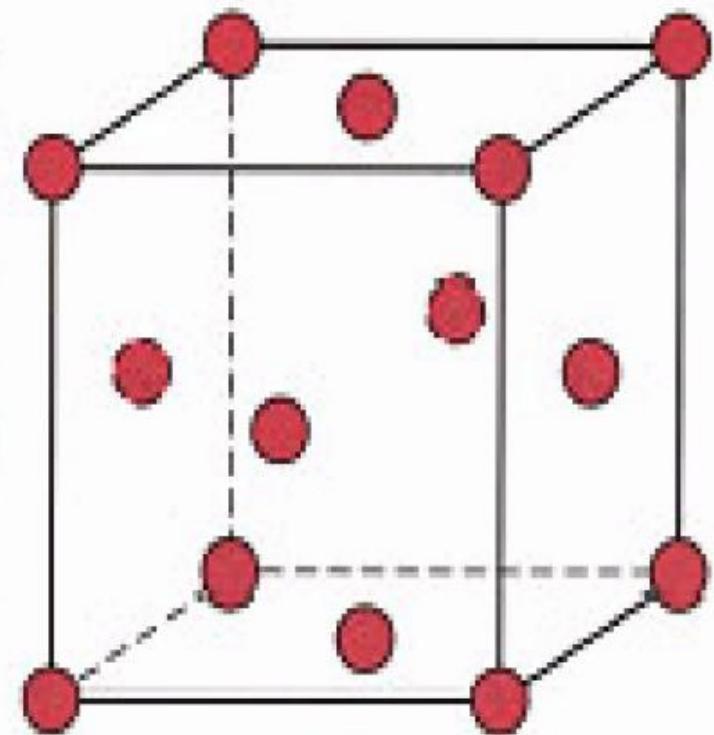
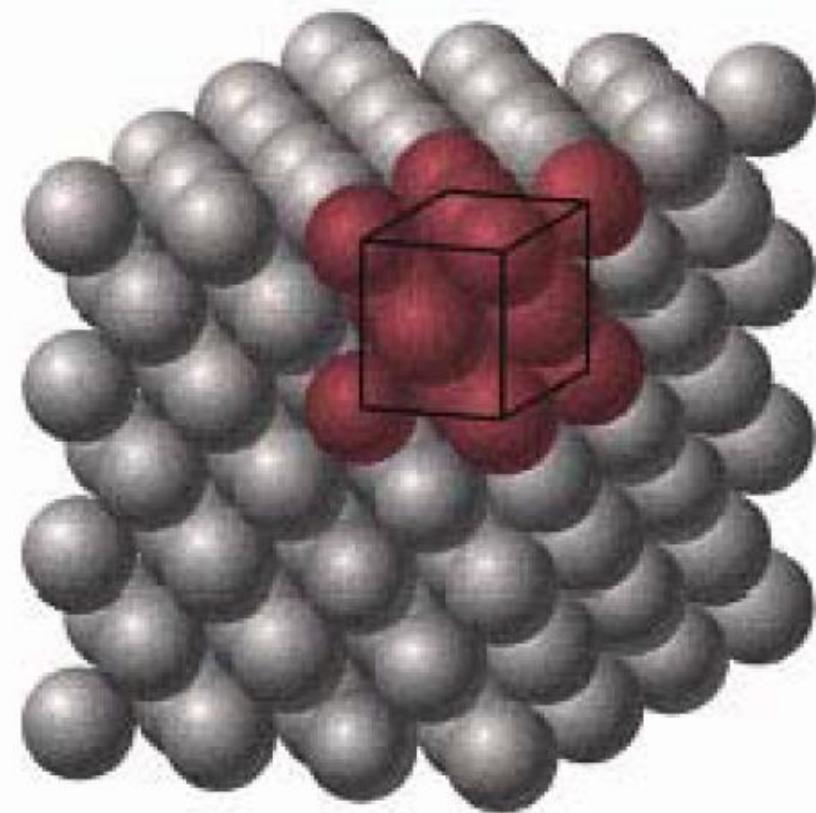


Παράδειγμα δυο διαστάσεων:

Το δίκτυο του διπλανού σχήματος μπορεί να ερμηνευτεί ως η **μεταφορά** δυο γειτονικών ατόμων, τα οποία σχηματίζουν μια μοναδιαία κυψελίδα για αυτήν την 2D κρυσταλλική δομή

Μοναδιαία κυψελίδα

Παράδειγμα τριών διαστάσεων:



Μεταλλικές κρυσταλλικές δομές

Τα μέταλλα είναι συνήθως πολυκρυσταλλικά (ο σχηματισμός των άμορφων μετάλλων είναι δυνατός με απότομη ψύξη).

Οι ατομικοί δεσμοί στα μέταλλα είναι μη κατευθυντήριοι (non-directional) \Rightarrow δεν υπάρχει περιορισμός στον αριθμό των κοντινών γειτόνων \Rightarrow μεγάλος αριθμός κοντινών γειτόνων (dense atomic packing)

Η ατομική (συμπαγής σφαίρα) ακτίνα, R , ορίζεται από την ακτίνα του πυρήνα του ιόντος - χαρακτηριστικές τιμές $0.1 - 0.2 \text{ nm}$.

Μεταλλικές κρυσταλλικές δομές

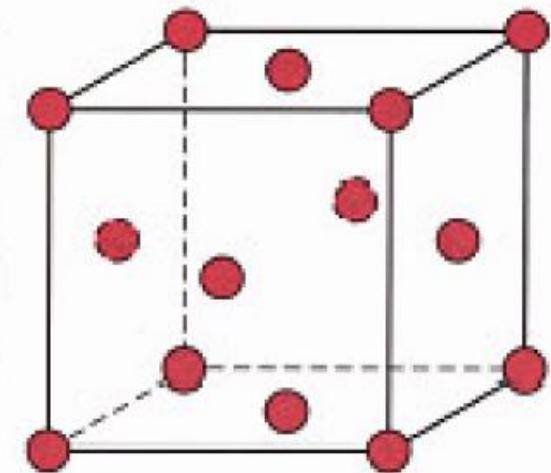
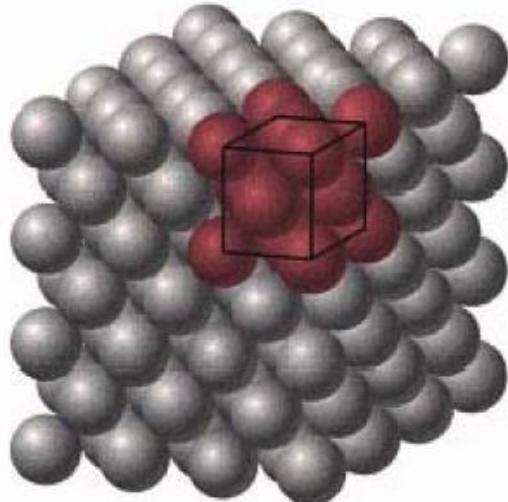
Οι πιο συνήθεις τύποι μοναδιαίων κυψελίδων είναι:

- 1) Εδροκεντρωμένο κυβικό (faced-centered cubic ή FCC)
- 2) Χωροκεντρωμένο κυβικό (body-centered cubic ή BCC)
- 3) Εξαγωνικό (hexagonal close-packed ή HCP).

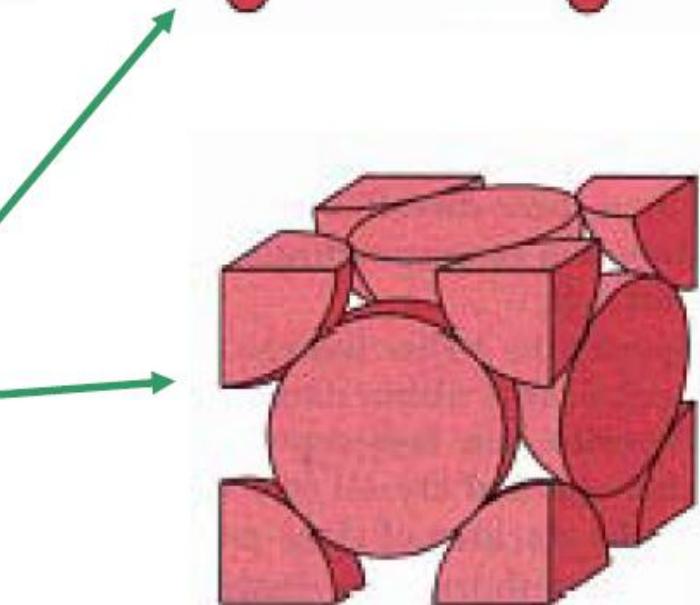
Κρυσταλλική δομή FCC

→ Τα άτομα βρίσκονται σε καθεμία από τις γωνίες και στα κέντρα όλων των εδρών της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας

→ Τα στοιχεία Cu, Al, Ag, Au έχουν αυτήν την κρυσταλλική δομή.

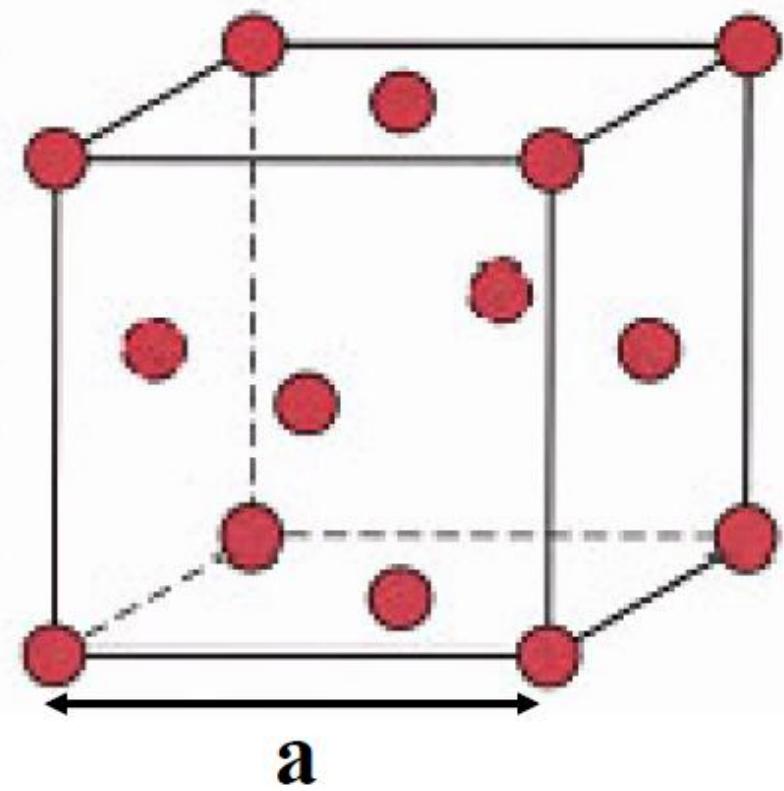
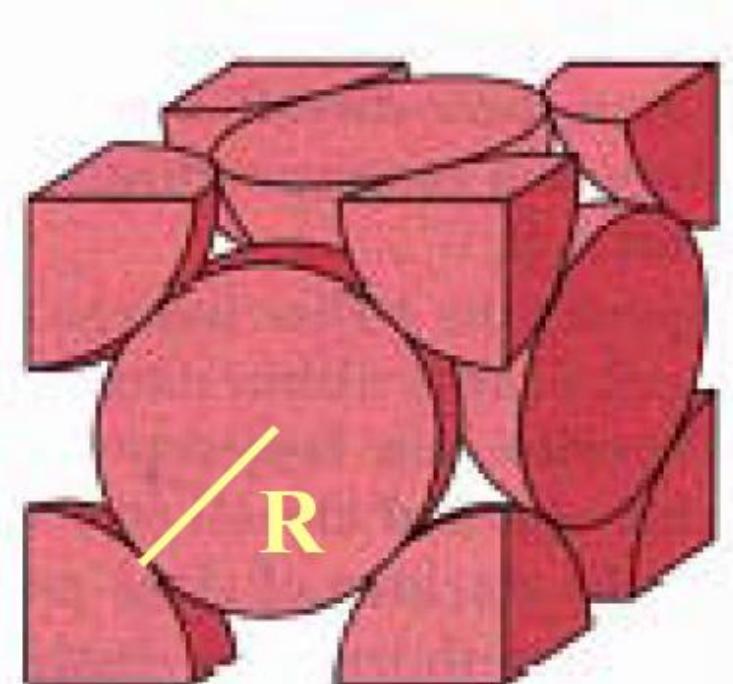


Δυο αναπαραστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας FCC



Κρυσταλλική δομή FCC

Οι συμπαγείς σφαίρες αγγίζουν η μία την άλλη κατά μήκος της διαγωνίου μιας έδρας \Rightarrow Το μήκος της ακμής του κύβου είναι $a = 2R\sqrt{2}$



Κρυσταλλική δομή FCC

- Αριθμός συντεταγμένων (Coordination Number), CN = ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων με τους οποίους ένα άτομο συνδέεται = αριθμός των ατόμων που έρχονται σε επαφή $CN = 12$
- Αριθμός ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, $n = 4$.

(Για ένα άτομο που μοιράζεται μεταξύ της γειτονικών μοναδιαίων κυψελίδων, λαμβάνουμε υπόψη μόνο το κλάσμα $1/m$ του ατόμου).

Στην μοναδιαία κυψελίδα FCC έχουμε:

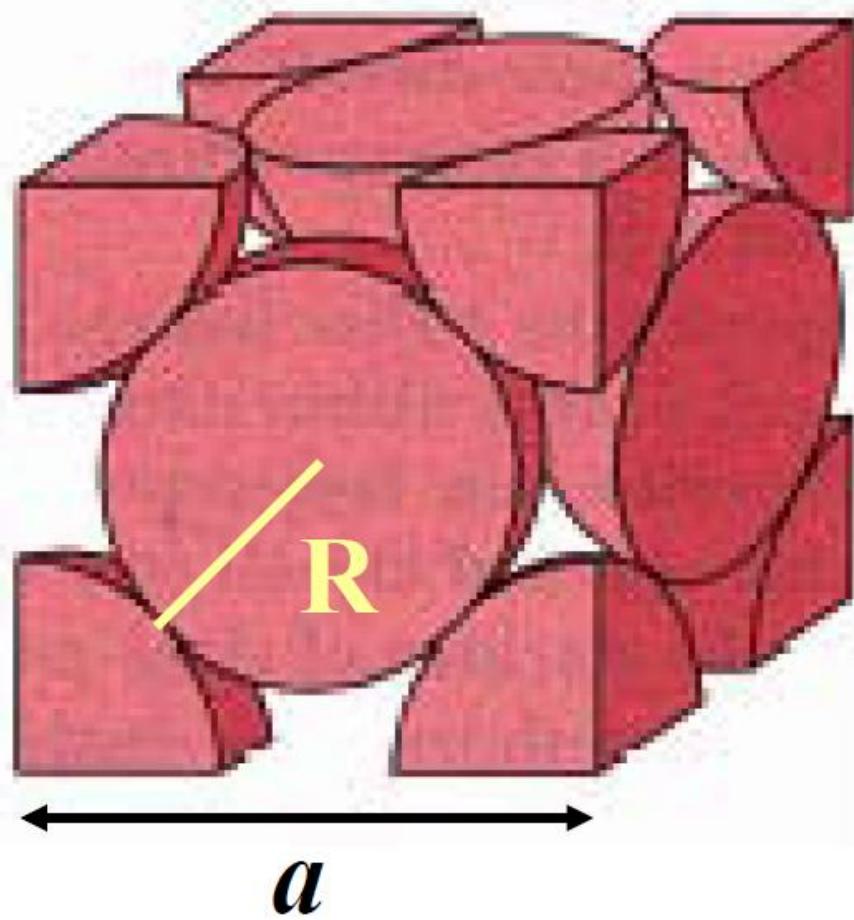
6 άτομα στις έδρες που μοιράζονται από δύο (2) μοναδιαίες κυψελίδες:
 $6 \times 1/2 = 3$

8 άτομα στις γωνίες που μοιράζονται από οκτώ (8) μοναδιαίες κυψελίδες:
 $8 \times 1/8 = 1$

- Παράγοντας Ατομικής κατάληψης (Atomic packing factor), APF = κλάσμα του όγκου που καταλαμβάνεται από συμπαγείς σφαίρες = (άθροισμα του όγκου των ατόμων)/(Όγκος της κυψελίδας) = 0.74 (το μέγιστο δυνατό)

Κρυσταλλική δομή FCC

Υπολογισμός του APF για κρύσταλλο FCC



$$a = 2R\sqrt{2}$$

Κρυσταλλική δομή FCC

$APF = (\text{άθροισμα του όγκου των ατόμων}) / (\text{Όγκος της κυψελίδας})$

Όγκος 4 συμπαγών σφαιρών στην μοναδιαία κυψελίδα:

$$4 \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

Όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας: $a^3 = 16R^3\sqrt{2}$

Άρα,

$$APF = \frac{16}{3} \pi R^3 / 16R^3\sqrt{2} = \pi / 3\sqrt{2} = 0.74$$

Δηλαδή, μέγιστη δυνατή τιμή: 0.74

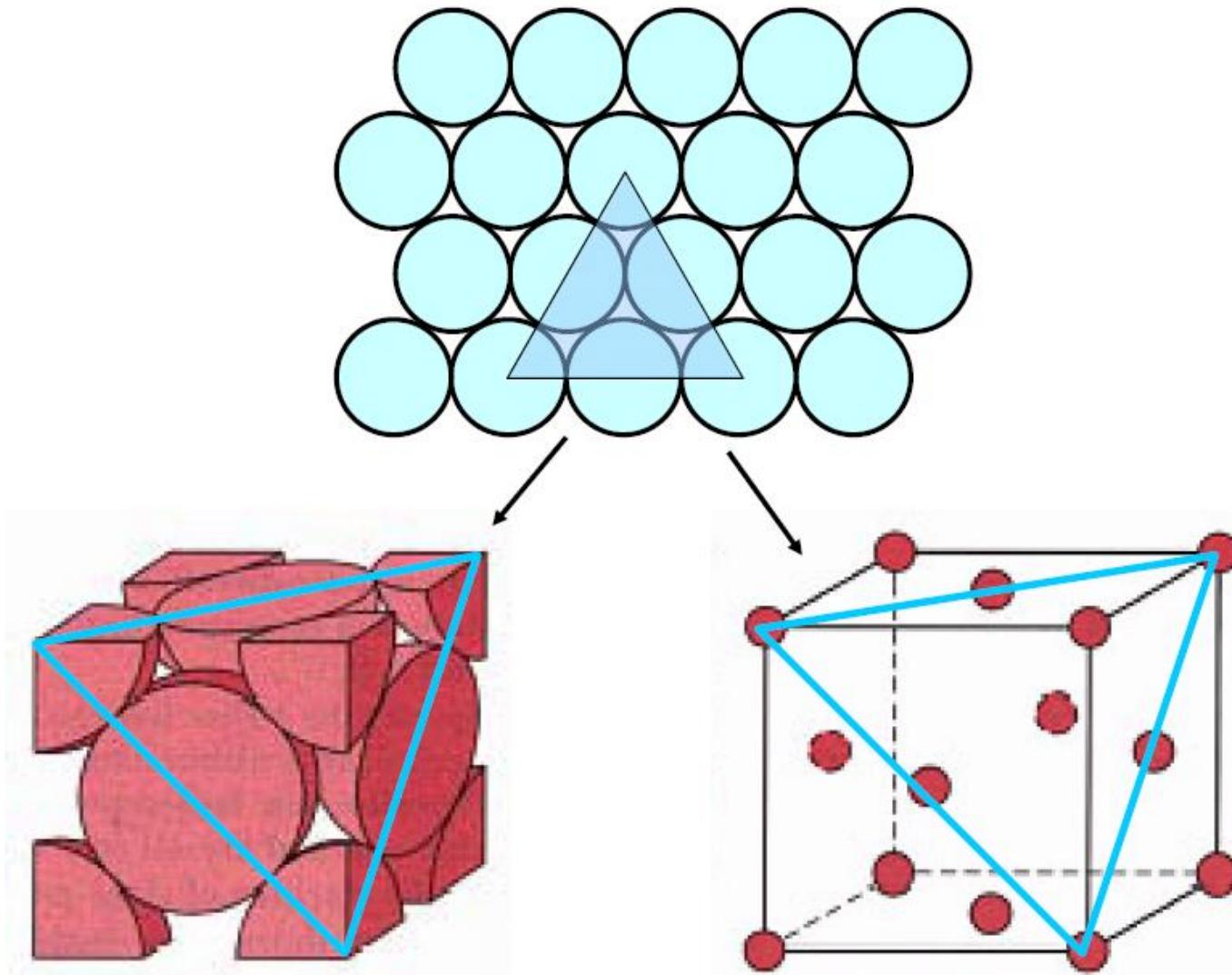
Κρυσταλλική δομή FCC

Τα γωνιακά άτομα και τα άτομα στις έδρες της μοναδιαίας κυψελίδας είναι ισοδύναμα

Ο κρύσταλλος FCC έχει APF ίσο με 0.74, που είναι η μέγιστη τιμή για ένα σύστημα με ίσες ως προς το μέγεθος σφαίρες

Ο κρύσταλλος FCC μπορεί να παρασταθεί με επίπεδα, των οποίων η πυκνότητα σε άτομα είναι πολύ υψηλή

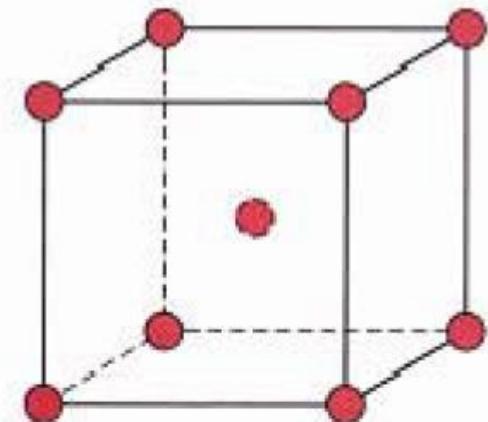
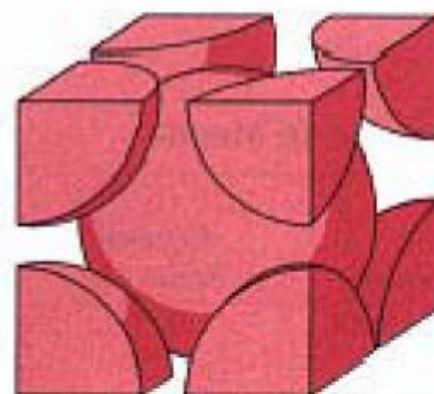
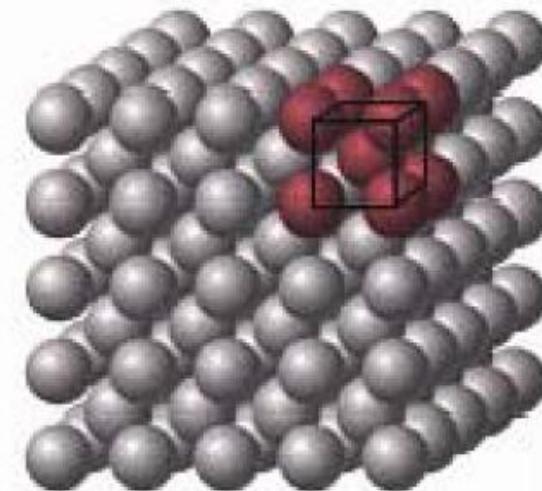
Κρυσταλλική δομή FCC



Κρυσταλλική δομή BCC

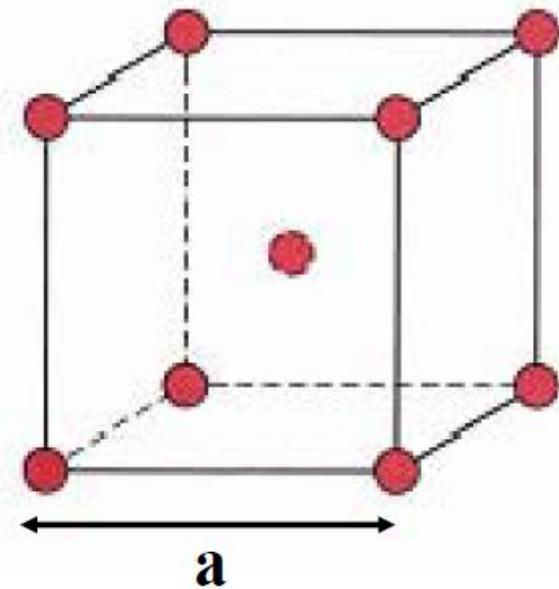
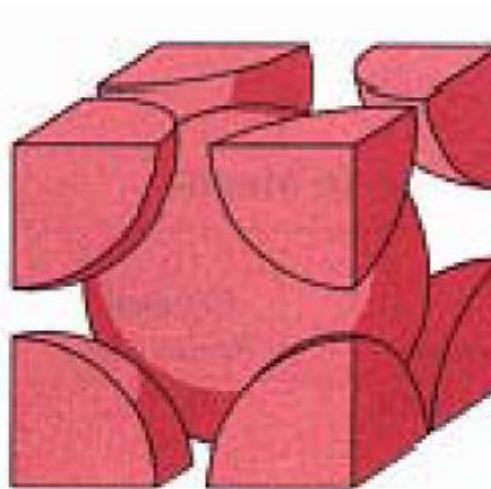
→ Τα άτομα βρίσκονται σε καθεμία από τις γωνίες και στο κέντρο της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας

→ Cr, α-Fe, Mo έχουν αυτήν την κρυσταλλική δομή



Κρυσταλλική δομή BCC

- Οι συμπαγείς σφαίρες αγγίζουν η μία την άλλη κατά μήκος της διαγωνίου του κύβου ⇒ Μήκος της διαγωνίου του κύβου, $a = 4R/\sqrt{3}$
- Αριθμός συντεταγμένων (coordination number), CN = 8
- Αριθμός ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, n = 2
- Το κεντρικό άτομο που δε μοιράζεται από άλλες μοναδιαίες κυψελίδες: $1 \times 1 = 1$
- 8 άτομα στις γωνίες που μοιράζονται από οκτώ μοναδιαίες κυψελίδες: $8 \times 1/8 = 1$



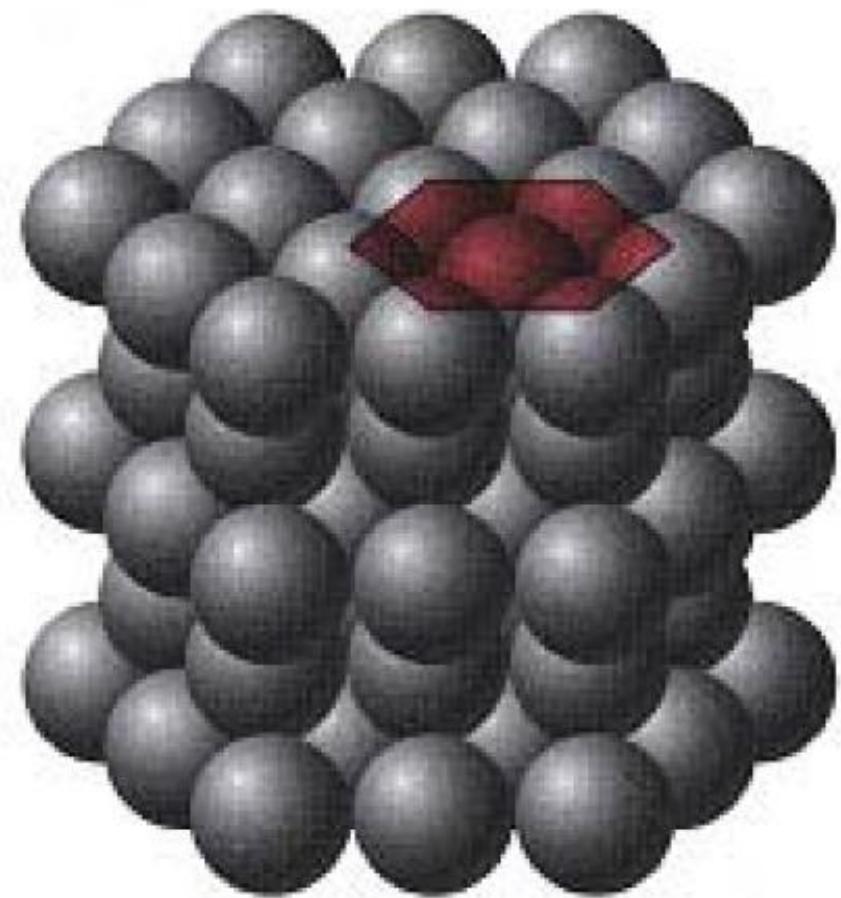
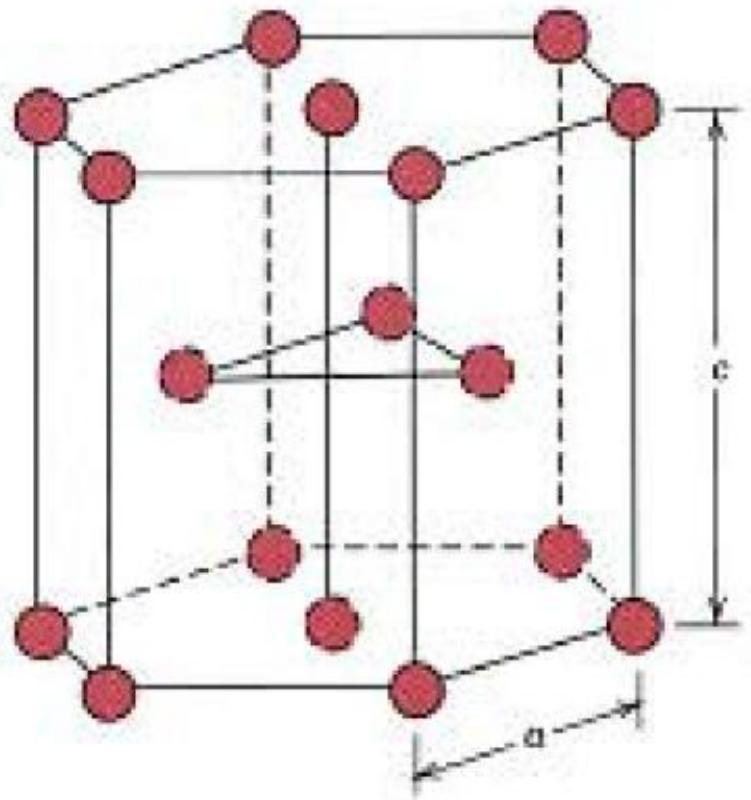
- Παράγοντας Ατομικής κατάληψης (Atomic packing factor), APF = 0.68
- Τα γωνιακά και το κεντρικό άτομο είναι ισοδύναμα

Εξαγωνική δομή HCP

- HCP είναι η πιο συνήθης δομή των μεταλλικών κρυστάλλων
- Έξι άτομα, που σχηματίζουν ένα κανονικό εξάγωνο, περιβάλουν ένα άτομο που βρίσκεται στο κέντρο. Ακόμη, ένα άλλο επίπεδο βρίσκεται στα μισά της μοναδιαίας κυψελίδας (κατά μήκος του άξονα-c), με τρία (3) επιπλέον άτομα που βρίσκονται στα διάκενα των εξαγωνικών (close-packed) επιπέδων
- Cd, Mg, Zn, Ti έχουν αυτήν την κρυσταλλική δομή

Εξαγωνική δομή HCP

Σχηματική Αναπαράσταση



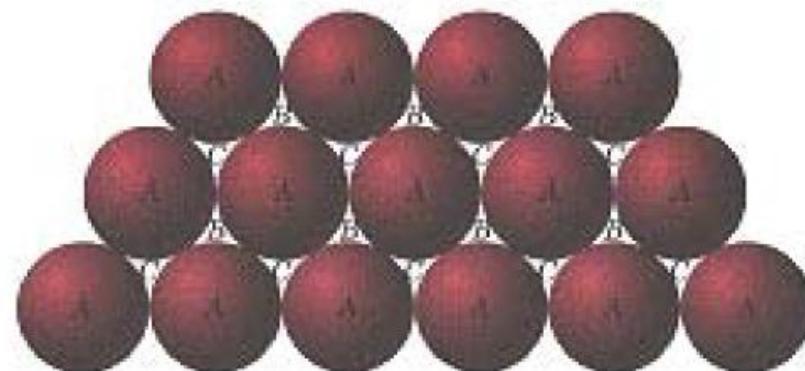
Εξαγωνική δομή HCP

- Η μοναδιαία κυψελίδα έχει 2 πλεγματικές παραμέτρους, α και c. Ο ιδανικός λόγος των μηκών τους είναι $c/a = 1.633$
- **Αριθμός συντεταγμένων, CN = 12** (ίδιος, όπως στο FCC)
- **Αριθμός ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, n = 6.**
- 3 άτομα στη μεσαία έδρα που δε μοιράζονται από : $3 \times 1 = 3$
- 12 άτομα στις γωνίες του εξαγώνου που μοιράζονται 6 μοναδιαίες κυψελίδες: $12 \times 1/6 = 2$
- 2 άτομα στην πάνω και κάτω έδρα του εξαγώνου που μοιράζονται από 2 μοναδιαίες κυψελίδες: $2 \times 1/2 = 1$
- **Παράγοντας Ατομικής κατάληψης, APF = 0.74** (ίδιος, όπως στο FCC)
- Όλα τα άτομα είναι ισοδύναμα.

Οι δομές FCC και HCP

- Και οι δυο κρυσταλλικές δομές FCC & HCP έχουν APF ~ 0.74 (που είναι η μέγιστη δυνατή τιμή)
- Και οι δυο κρυσταλλικές δομές FCC & HCP μπορούν να «παραχθούν» βάζοντας τα επίπεδα το ένα πάνω στο άλλο (stacking of close-packed planes)
- Η διαφορά μεταξύ των 2 κρυσταλλικών δομών είναι η σειρά με την οποία «μπαίνουν» τα επίπεδα (stacking sequence)

Οι δομές FCC και HCP



(a)



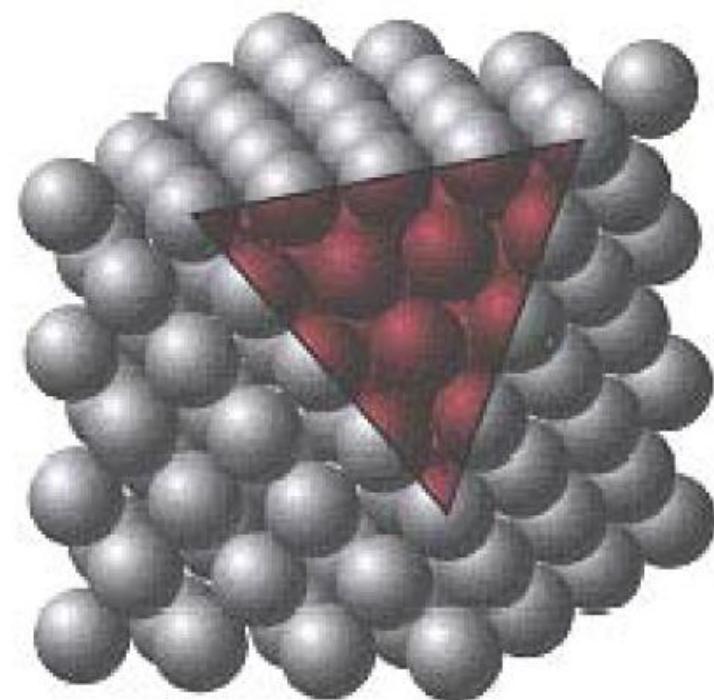
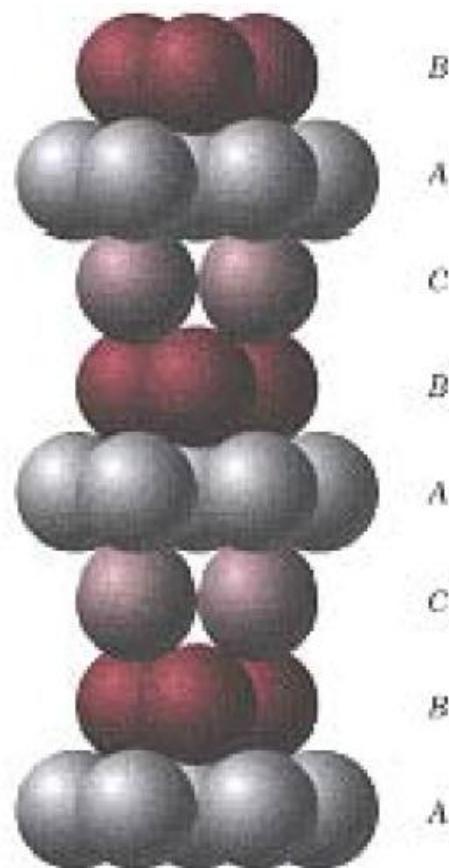
HCP: ABABAB...

FCC: ABCABCABC...

Οι δομές FCC και HCP

Η διάταξη των ατομικών επιπέδων για τη δομή FCC: ABCABCABC...

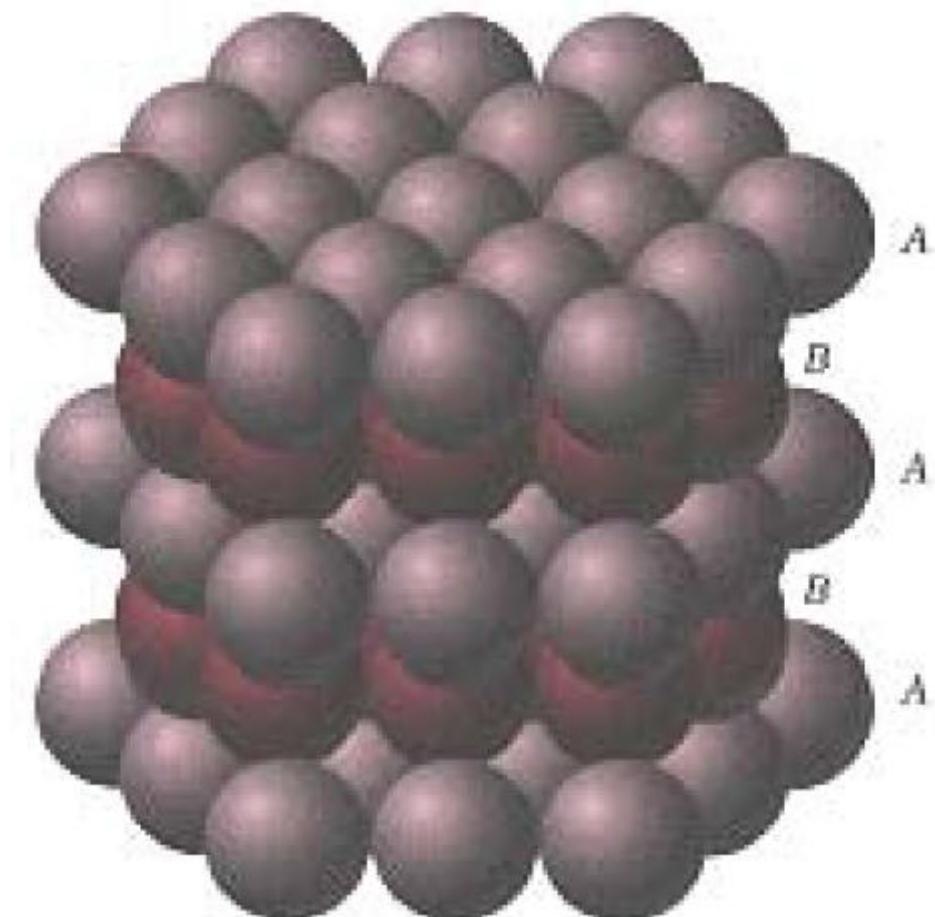
Το 3° επίπεδο τοποθετείται πάνω από τις «τρύπες» του $1^{\text{ου}}$ επιπέδου, που δεν καλύπτονται από το 2° επίπεδο.



Οι δομές FCC και HCP

Η διάταξη των ατομικών επιπέδων για τη δομή HCP: ABABAB...

Το 3^o επίπεδο
τοποθετείται απευθείας
πάνω από το 1^o ατομικό
επίπεδο.



Υπολογισμοί Πυκνότητας

→ Αφού ολόκληρος ο κρύσταλλος μπορεί να προκύψει από την επανάληψη της μοναδιαίας κυψελίδας, η πυκνότητα του κρυσταλλικού υλικού θα είναι:

$$\rho = \text{πυκνότητα της μοναδιαίας κυψελίδας} = (\text{άτομα στην μοναδιαία κυψελίδα, } n) \times (\text{μάζα ενός ατόμου, } M) / (\text{όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας, } V_c)$$

→ Άτομα στην μοναδιαία κυψελίδα, $n = 2$ (BCC), 4 (FCC), 6 (HCP)

→ Μάζα ενός ατόμου, $M = \text{Ατομικό βάρος, } A, \text{ σε amu (ή g/mol)}$ δίνεται στον περιοδικό πίνακα. Για να μετατρέψουμε τη μάζα από amu σε grams, πρέπει να διαιρέσουμε το ατομικό βάρος σε amu με τον αριθμό Avogadro, $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ atoms/mol

Υπολογισμοί Πυκνότητας

Ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας είναι, $V_c = a^3$
(για το FCC και το BCC)

όπου $a = 2R\sqrt{2}$ (FCC); $a = 4R/\sqrt{3}$ (BCC), και
όπου R είναι η ατομική ακτίνα

Οπότε, η έκφραση για την πυκνότητα είναι:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A}$$

Πολυμορφισμός και Αλλοτροπία

Μερικά υλικά μπορεί να υπάρχουν σε περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές και τότε λέμε ότι έχουμε **πολυμορφισμό**.

Αν το υλικό είναι ένα στοιχειώδες στερεό τότε ονομάζεται **αλλοτροπικό**.

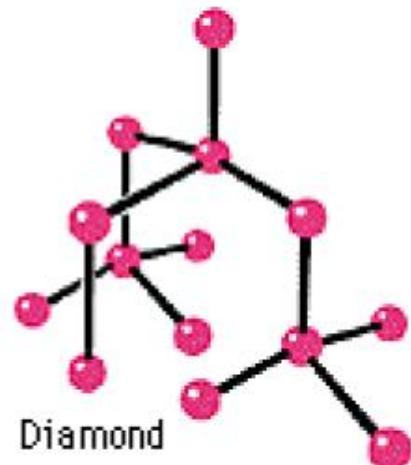
Χαρακτηριστικό παράδειγμα αλλοτροπικού είναι ο άνθρακας, ο οποίος υπάρχει ως διαμάντι, γραφίτης και άμορφος άνθρακας.

Πολυμορφισμός και Αλλοτροπία

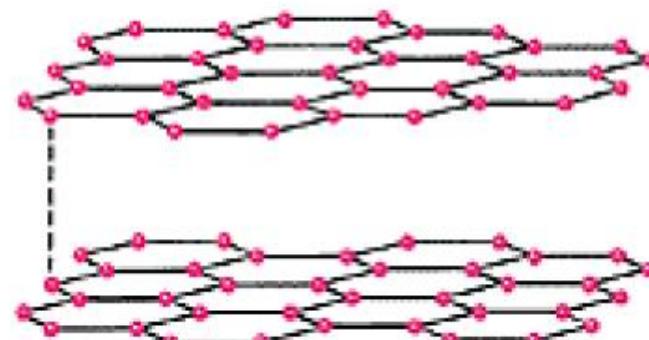
Πιο συγκεκριμένα, ο καθαρός, στερεός άνθρακας λαμβάνει χώρα σε τρεις κρυσταλλικές μορφές: (α) Διαμάντι, (β) γραφίτης και (γ) μεγάλα, κούφια φουλερένια.

Το σχήμα της επόμενης διαφάνειας δείχνει δύο είδη φουλερενίων: φουλερένια buckminster (buckminsterfullerene) και νανοσωλήνες άνθρακα.

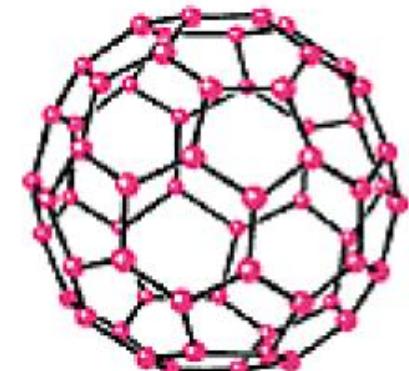
Πολυμορφισμός και Αλλοτροπία



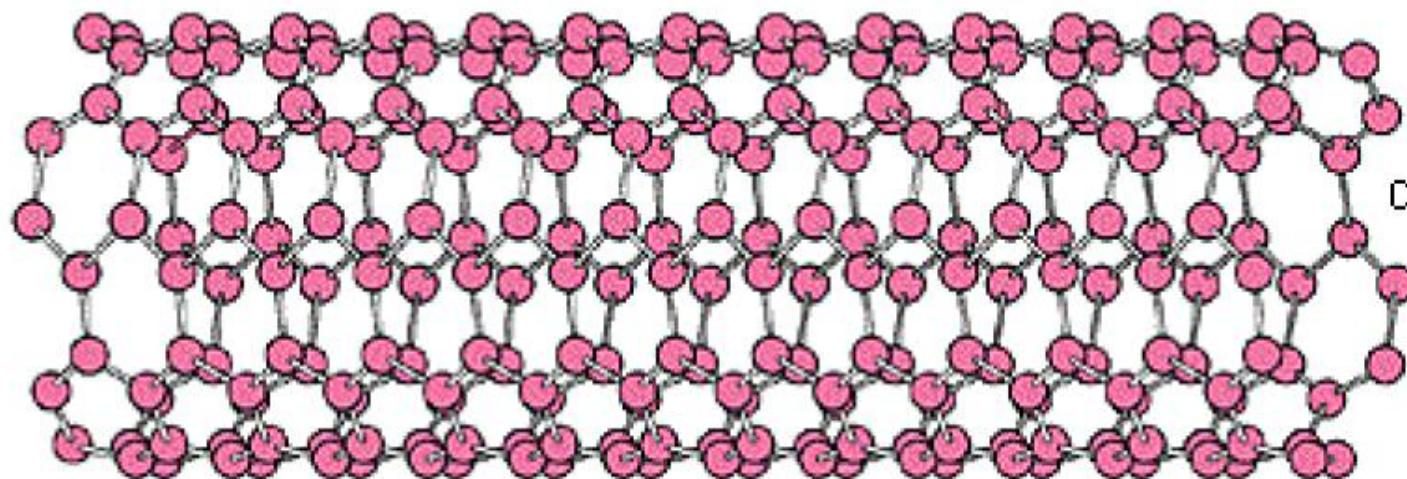
Diamond



Graphite



Buckminsterfullerene



Carbon nanotube

Ανισοτροπία

→ Διαφορετικές κατευθύνσεις σε έναν κρύσταλλο έχουν διαφορετικές διατάξεις ατόμων-επιπέδων.

Για παράδειγμα, τα άτομα κατά μήκος της ακμής της μοναδιαίας κυψελίδας FCC είναι περισσότερο διαχωρισμένα από ότι κατά μήκος της διαγωνίου της έδρας. Αυτό προκαλεί **ανισοτροπία** στις ιδιότητες των κρυστάλλων. Π.χ. όταν εφαρμόζεται μια τάση, η παραμόρφωση που προκαλείται εξαρτάται από την κατεύθυνση στην οποία εφαρμόζεται η τάση.

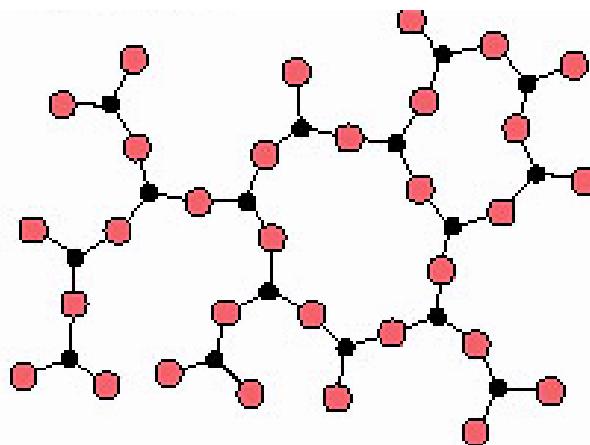
→ Σε μερικά πολυκρυσταλλικά υλικά, οι προσανατολισμοί των κόκκων είναι τυχαίοι, οπότε οι ιδιότητες του υλικού είναι ισοτροπικές (**isotropic**).

→ Μερικά πολυκρυσταλλικά υλικά έχουν κόκκους με προτιμώμενο προσανατολισμό (**preferred orientations** ή **texture** ή **υφή**), οπότε οι ιδιότητες κυριαρχούνται από εκείνες που είναι σχετικές με την προτιμώμενη υφή και το υλικό παρουσιάζει ανισοτροπικές ιδιότητες.

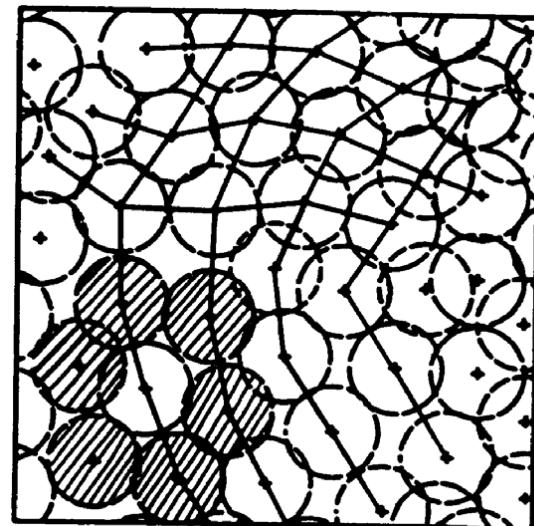
Άμορφα (ή μη-κρυσταλλικά) υλικά

Στα άμορφα στερεά δεν υπάρχει διάταξη μακράς εμβέλειας.
Όμως, άμορφο δεν σημαίνει τυχαίο.

Σε πολλές περιπτώσεις, υπάρχει μια μορφή μικρής εμβέλειας διάταξης



Σχηματική αναπαράσταση της άμορφης δομής του SiO_2 .



Η άμορφη δομή όπως προκύπτει κατόπιν προσομοιώσεων (από E.H. Brandt).

Συνεχίζεται...