



Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης
Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών
Προπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Τμήματος ΗΜΜΥ α
Ακαδ. Έτος 2019-2020

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΥΛΙΚΩΝ

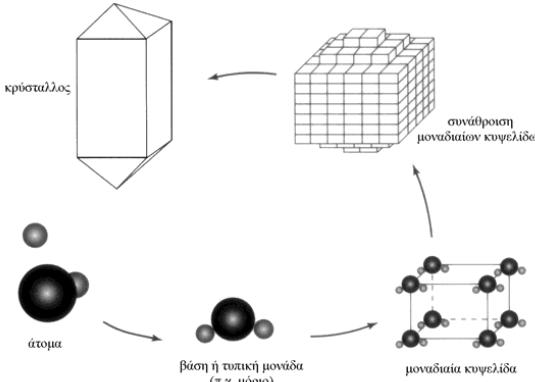
Διάλεξη 3-Πρώτο μέρος
Κρυσταλλική δομή¹
Βασικές έννοιες

1

Κρύσταλλοι

Μεγάλο μέρος της συμπυκνωμένης ύλης (στερεά κατάσταση) βρίσκεται σε μορφή κρυστάλλων ή ακριβέστερα μονοκρυστάλλων, δηλ. κανονικών πολυέδρων, Π.χ. πολλά ορυκτά, αλάτι, πάγος κ.α

Πώς μπορούμε να περιγράψουμε την εσωτερική δομή των κρυστάλλων;



Πυρίτης FeS₂ 

Χαλαζίας SiO₂ 

Τα άτομα σχηματίζουν συγκροτήματα (βάσεις) που επαναλαμβάνονται περιοδικά οικοδομώντας τον κρύσταλλο. Η μοναδιαία κυψελίδα είναι το μικρότερο μοτίβο (σχήμα) που αποδίδει πλήρως τη συμμετρία της κρυσταλλικής δομής.

2

ΠΕΡΙΛΙΨΗ ΔΙΑΛΕΞΗΣ

ΣΤΟΧΟΣ: Ορισμός Βασικών εννοιών

- Περιοδικότητα
- Κρυσταλλική δομή
- Κρυσταλλικό πλέγμα
- Βάση κρυσταλλικής δομής
- Διανύσματα μεταπότισης
- Διανύσματα θέσης
- Μοναδιαία διανύσματα
- Πρωτογενή διανύσματα
- Μοναδιαία κυψελίδα
- Πρωτογενή κυψελίδα
- Πλέγματα Bravais
- Δείκτες Miller επιπέδων-διευθύνσεων

ΣΚΟΠΟΣ

- Χρήση των ορισμών για την περιγραφή δομών και αιτιολών στους πραγματικούς κρυστάλλους
- Υπολογισμός πυκνότητας μάζας κρυστάλλου
- Ορισμός επιπέδων και διευθύνσεων στους κρυστάλλους για να συνδεθούν με τα πειράματα χαρακτηρισμού

• Εργαλεία:

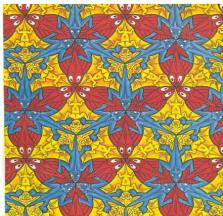
- Διανύσματα
- Στερεομετρία (αντίληψη του χώρου)

3

Περιοδικότητα στο χώρο

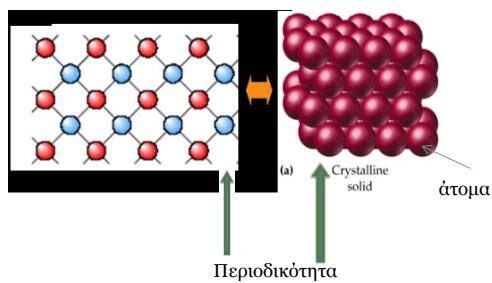
Παραδείγματα

Πλακάκια πατόματος
Κυψέλες μελισσών
Κυψέλες δικτύου κινητών τηλεφώνων
Υφάσματα
Κύματα θάλασσας

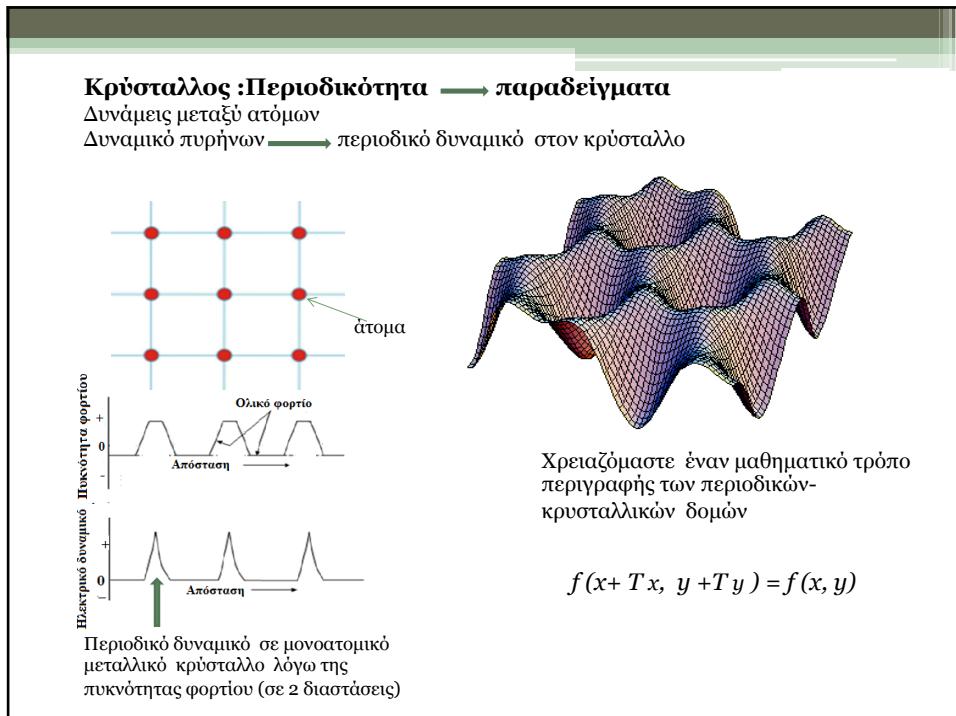



Κρύσταλλος ή ακριβέστερα Μονοκρύσταλλος:
Αποτελείται από δομικές μονάδες, άτομα ή ιόντα ή μόρια (που συγκρατούνται με δεσμούς) σε τρισδιάστατη περιοδική διάταξη

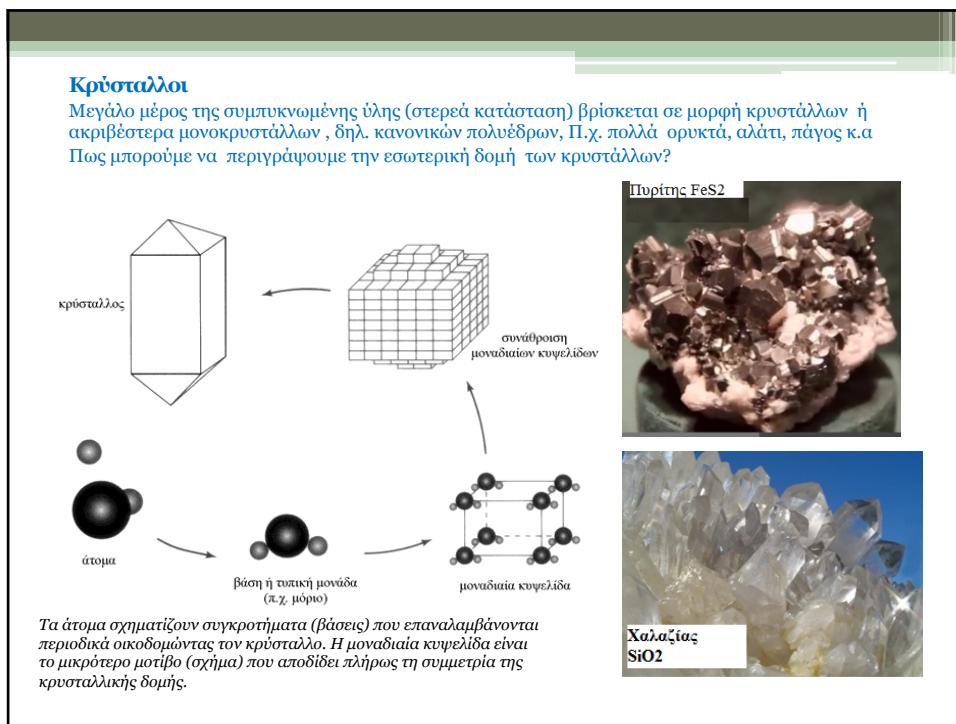
Χαρακτηριστικά:
συμμετρία /επανάληψη → περιοδικότητα



4



5



6

Περιοδικότητα: Διαχωρισμός των υλικών ανάλογα με τον τρόπο που είναι διαταγμένα τα δομικά στοιχεία (άτομα ή ιόντα ή μόρια) :

- Μονοκρυσταλλική: πλήρης τάξη-περιοδικότητα σε όλο τον όγκο του στερεού
- Πολυκρυσταλλική: περιοδικότητα κατά περιοχές
- Άμορφη: πλήρης αταξία

Σχηματική παράσταση σε 2 διαστάσεις

μονοκρυσταλλική, κρυσταλλίτης
πολυκρυσταλλική
γ) άμορφη δομή

Πολυκρυσταλλικά υλικά:
Μέγεθος κρυσταλλίτη > 10 nm

Νανοκρυστασταλλικά υλικά:
Μέγεθος κρυσταλλίτη < 10 nm

SiO₂
κρυσταλλικό (χαλαζίας) *Callister*
άμορφο (γυαλί)

7

Κρυσταλλική δομή

Άμορφη δομή (μη-κρυσταλλική)

Ενέργεια και διάταξη των δομικών μονάδων (άτομα ή μόρια ή ιόντα)

• Κρυσταλλικά: περιοδικότητα πυκνότερα, χαμηλότερη ενέργεια

• μη κρυσταλλικά: τυχαία διάταξη, αραιότερα, υψηλότερη ενέργεια

Παράσταση δομής σε 2 διαστάσεις

ενέργεια δεσμού

ενέργεια δεσμού

ενέργεια δεσμού

8

Ορισμοί

Ανάκη για απλούστευση της γεωμετρίας ➔ Υποθέσεις:

- Απειρος όγκος
- Τέλεια μονοκρυσταλλική δομή
- Άτομα: Συμπαγείς, ακίνητες σφαίρες με καθορισμένη ακτίνα (στην πραγματικότητα τα άτομα δονούνται)

Παράσταση δομής σε 2 διαστάσεις

Περιοδική εμφάνιση δομής ενός ατόμου

Περιοδική εμφάνιση ομάδας ατόμων

9

Πλέγμα – Βάση - Δομή

- Πλέγμα: Άπειρη (επαναλαμβανόμενη) διάταξη γεωμετρικά ισοδύναμων σημείων (ονομάζονται δεσμοί), δηλ. κάθε σημείο περιβάλλεται από την ίδια ακριβώς γεωμετρία
- Βάση: Δομική μονάδα (άτομα, ιόντα, ομάδες), επιλέγεται έτσι ώστε να προκύψει το απλούστερο δυνατό πλέγμα
- Κρυσταλλική δομή : Η περιοδική διάταξη δομικών μονάδων

ΠΛΕΓΜΑ + ΒΑΣΗ = ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ

Πλέγμα + Βάση = Κρυσταλλική Δομή

Πλέγμα + Βάση → Κρυσταλλική δομή

Βάση

Βάση

Κρυσταλλική δομή

Η βάση σε κάθε δομή μπορεί να οριστεί με πολλούς τρόπους
Το σημείο αναφοράς μπορεί να οριστεί με πολλούς τρόπους

Σημείωση: Η βάση μόνο στα μέταλλα αποτελείται από ένα άτομο

10

Ορισμοί: Διανύσματα μετατόπισης-μοναδιαία/πρωτογενή διανύσματα

Περιγραφή πλέγματος (π.χ. δύο διαστάσεων) μέσω του **Διανύσματος μετατόπισης R** :

Γραμμική συνάρτηση μοναδιαίων διανυσμάτων \mathbf{a} , \mathbf{b} $\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b}$ m, n ακέραιοι αριθμοί

2 D Πλάγιο πλέγμα

Πρωτογενή (θεμελιώδη) μοναδιαία διανύσματα:
περιγραφή δύο διανυσμάτων $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$, $(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2)$

Παράδειγμα πρωτογενών διανυσμάτων: $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$, $(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2)$

Τα \mathbf{R} , \mathbf{R}' συνδέουν τα σημεία του πλέγματος
Μπορούν να περιγραφούν όλες οι θέσεις των ατόμων
σε σχέση με οποιοδήποτε σημείο του πλέγματος

$$\mathbf{r}_x = \mathbf{R}' + \mathbf{r}_i$$

Διανύσματα θέσης ατόμων βάσης $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$: περιγράφουν
τη σχετική θέση των ατόμων της βάσης

Θέση ατόμου σε 3D πλέγμα: $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3$,
όπου $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$

11

**Περιγραφή με τη Μοναδιαία κυψελίδα-
Πρωτογενής κυψελίδα**

• Τα μοναδιαία διανύσματα που ξεκινούν και καταλήγουν σε πλεγματικά σημεία ορίζουν τους κρυσταλλικούς άξονες
• Σχηματίζουν μία **μοναδιαία κυψελίδα**

• Τα πρωτογενή μοναδιαία διανύσματα σχηματίζουν μία **πρωτογενή κυψελίδα που περιλαμβάνει**: μόνο έναν κόμβο* ($4/4=1$),

2D Μοναδιαίες κυψελίδες που προκύπτουν από κάθε ζευγάρι μοναδιαίων διανυσμάτων (Πρωτογενείς: $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$, $(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_1)$)
Μη πρωτογενείς κυψελίδες: $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_2)$

Επιλογή μοναδιαίων διανυσμάτων: τα μικρότερα δυνατά πρωτογενή διανύσματα ή μη πρωτογενή διανύσματα

Στοιβάζοντας πολλές φορές τη μοναδιαία κυψελίδα (με μετατόπιση) πρέπει να έχουμε πλήρη κατάληψη της επιφάνειας (ή του χώρου σε 3 διαστάσεις)

12

Μοναδιαία κυψελίδα -πρωτογενής κυψελίδα στο τρισδιάστατο χώρο

Περιγραφή τρισδιάστατου πλέγματος μέσω του **Διανύσματος μετατόπισης R**:

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + q\mathbf{c}, \quad m,n,q \text{ ακέραιοι αριθμοί}$$

Παράμετροι πλέγματος:
Μοναδιαία διανύσματα $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$
αποτελούν τους κρυσταλλικούς άξονες αναφοράς
Μήκη μοναδιαίων διανυσμάτων (ή μήκη αξόνων) : a, b, c
Γωνίες μεταξύ αξόνων : α, β, γ

Ογκός κυψελίδας : $V_c = |\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}|$ (μικτό γινόμενο)

Πρωτογενής μοναδιαία κυψελίδα:
Σημεία μόνο στις κορυφές \Rightarrow
Περιέχει ένα μόνο πλεγματικό σημείο
Εχει το μικρότερο όγκο

Στοιβάζοντας πολλές φορές τη μοναδιαία κυψελίδα (με μετατόπιση) πρέπει να έχουμε πλήρη κατάληψη χώρου, χωρίς κενά και επικαλύψεις

13

Μοναδιαίες κυψελίδες

- Για την περιγραφή του κρυστάλλου πολλές φορές βολεύει να ορίσουμε μία μη- πρωτογενή μοναδιαία κυψελίδα για να δείξουμε τη μεγαλύτερη συμμετρία (προσοχή στον υπολογισμό των ατόμων στην κυψελίδα)

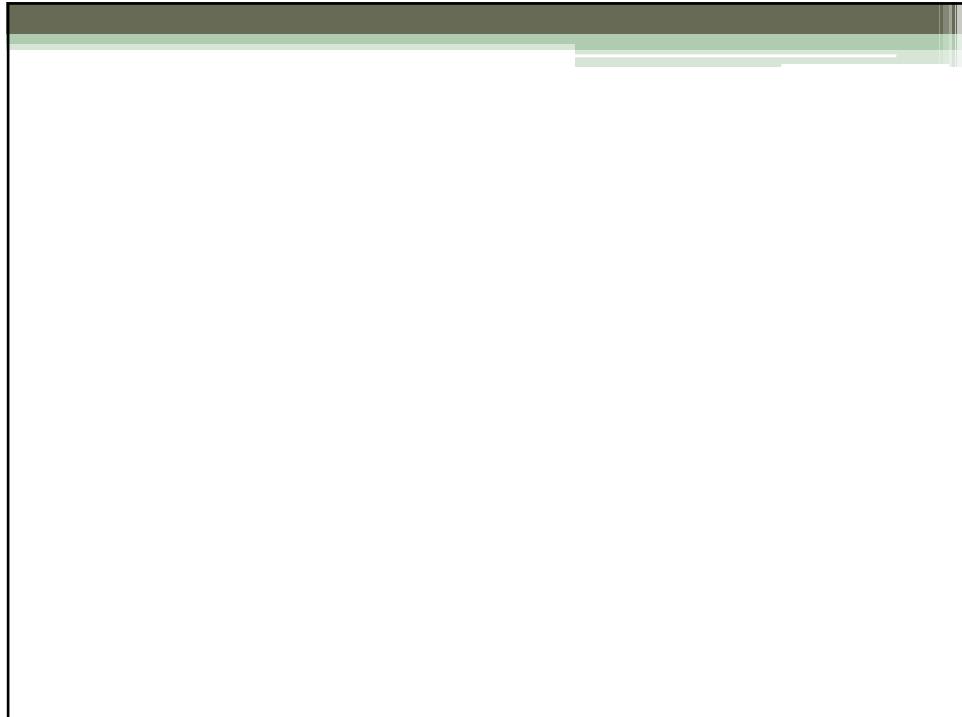
Πρωτογενής κυψελίδα P, μονοεδρικά κεντρομένη κυψελίδα C, Χωροκεντρωμένη κυψελίδα I, Εδροκεντρωμένη κυψελίδα F (οι κυψελίδες C, I, F είναι μοναδιαίες μη πρωτογενείς)

Ο αριθμός των σημείων των πλέγματος που ανήκουν στην κυψελίδα είναι σημαντικός Τρόπος υπολογισμού:

Για τρισδιάστατο πλέγμα: Σημεία εντός κυψελίδας + σημεία στις πλευρές / 2 + σημεία στις κορυφές / 8 + σημεία στις ακμές/2
Για δισδιάστατο πλέγμα: Σημεία εντός κυψελίδας + σημεία στις πλευρές / 2 + σημεία στις κορυφές / 4+ σημεία στις ακμές/2)

Στοιβάζοντας πολλές φορές τη μοναδιαία κυψελίδα (με μετατόπιση) πρέπει να έχουμε πλήρη κατάληψη χώρου

14



15

Μοναδιαία κυψελίδα-υπολογισμός πυκνότητας υλικού

- Η μοναδιαία κυψελίδα επαναλαμβάνεται σε όλο το χώρο \Rightarrow η πυκνότητα κυψελίδας θα είναι η πυκνότητα υλικού
- Γνωρίζοντας τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας και τον αριθμό των ατόμων που περιέχει η κυψελίδα μπορούμε να υπολογίσουμε την ατομική πυκνότητα και την πυκνότητα μάζας ενός υλικού

Ατομική πυκνότητα: $\rho_A = \frac{n}{V_C}$ Πυκνότητα μάζας: $\rho = \frac{nM}{V_C N_A}$

όπου n ο αριθμός ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, V_C όγκος μοναδιαίας κυψελίδας
 M το ατομικό βάρος του ατόμου (σε gr), N_A ο αριθμός Avogadro = $6.022 \cdot 10^{23}$ atoms/mole

Όγκος κυψελίδας: $V_C = |(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}|$ (μικτό γινόμενο)

Αριθμός ατόμων ανά κυψελίδα=σημεία πλέγματος ανά κυψελίδα x άτομα ανά βαση

16

Πλέγματα Bravais 2D

- Πλέγματα Bravais είναι μια ακολουθία σημείων που δημιουργούνται από το διάνυσμα μετατόπισης R σύμφωνα με το μοναδιαίο. Στις δύο διαστάσεις υπάρχουν 5 περιπτώσεις

σημεία

17

Πλέγματα Bravais 3D

Στον 3D χώρο έχουμε 14 διαφορετικές δομές ονομαζόμενες Πλέγματα Bravais

Προκύπτουν από: Τις 7 δυνατές δομές πλέγματος, Τους 4 δυνατούς τρόπους τοποθέτησης κόμβων (κέντρωση)

Οι επτά δομές πλέγματος	Οι δυνατοί τρόποι κέντρωσης
 Τρικλινής $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$	 Πρωτογενής κέντρωση (Primitive, P): Μόνο στις κορυφές
 Μονοκλινής $\beta, \gamma = 90^\circ$	 Ενδοκέντρωση (Body Centered, I): Κορυφές και κέντρο της κυψελίδος
 Ορθορομβική $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Ολοεδρική κέντρωση (Face Centered, F): Κορυφές και κέντρα εδρών
 Τετραγωνική	 Μονοεδρική κέντρωση (Base centered, C): Κορυφές και κέντρα 2 απέναντι εδρών
 Ρομβοεδρική	 Εξαγωνική $a = b = c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
 Κυβική $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Κυβική $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

18

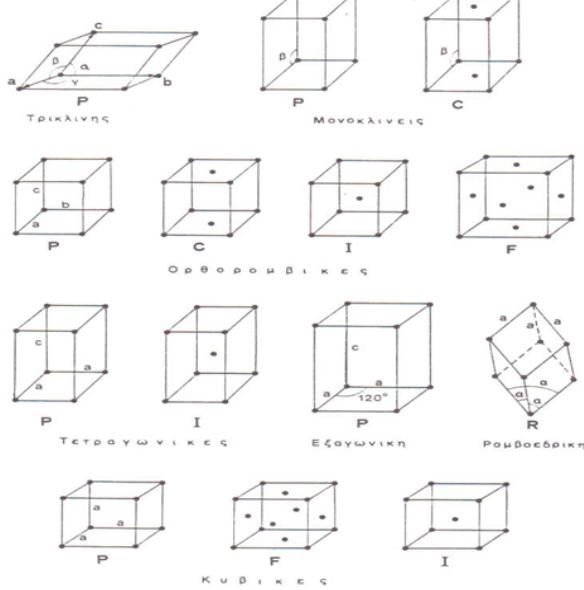
Τα 7 κρυσταλλικά συστήματα

Σύστημα	Αριθμός Πλέγμάτων Bravais	Συμμετρία	Σταθερές κυψελίδας (άξονες και γωνίες)
Τρικλινές	1	κανένας άξονας	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Μονοκλινές	2	1 άξονας 2ης τάξης	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ορθορομβικό (Ρομβικό)	4	3 κάθετοι 2ης τάξης	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Τετραγωνικό	2	1 άξονας 4ης τάξης	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Κυβικό	3	4 άξονες 3ης τάξης	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ρομβοεδρικό (Τριγωνικό)	1	1 άξονας 3ης τάξης	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Εξαγωνικό	1	1 άξονας 6ης τάξης	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Το σύμβολο P σημαίνει κυψελίδα απλή (άτομα μόνο στις κορυφές), το C μονοεδρικά κεντρωμένη (άτομα και στο κέντρο δύο μόνο απέναντι πλευρών), το F (ή fcc) ολοεδρικά κεντρωμένη (άτομα και στο κέντρο όλων των πλευρών) και το I (ή bcc) ενδοκεντρωμένη (άτομα στο κέντρο της κυψελίδας).

19

Πλέγματα Bravais 3D



Τα 14 πλέγματα ή κυψελίδες Bravais. Στο καθένα σημειώνεται το είδος του πλέγματος και το κρυσταλλικό σύστημα στο οποίο ανήκει. Το ρομβοεδρικό σημειώνεται με R.

20

Δείκτες Miller επιπέδων

Ο προσανατολισμός των κρυσταλλικών επιπέδων ή εδρών στα κρυσταλλικά υλικά δηλώνεται με το σύστημα των δεικτών Miller

Αξονες: x, y, z
Μοναδιαία διανύσματα: \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}
Σημεία τομής επιπέδου: x_1, y_1, z_1

- Σημεία τομής του επιπέδου με τους άξονες των μοναδιαίων διανυσμάτων: x_1, y_1, z_1
- Αντιστροφά των σημείων τομής: $\frac{1}{x_1}, \frac{1}{y_1}, \frac{1}{z_1}$
- Αναγωγή στους τρις μικρότερους ακέραιους (ομώνυμα, αριθμητές): h, k, l
- Συμβολισμός: (hkl)

Αρνητική τομή, δηλ. αρνητικό πρόσημο: πάνω από το δείκτη Miller

- Όλα τα παράλληλα και ισαπέχοντα επίπεδα έχουν τους ίδιους δείκτες Miller
- Τα πλεγματικά επίπεδα που είναι ισοδύναμα λόγω συμμετρίας συμβολίζονται με { ... }, π.χ. τα έξι επίπεδα { 100 }: (100), (010), (001), { 100 }, (010), (001)
- Η απόσταση μεταξύ δύο παράλληλων διαδοχικών επιπέδων, που περιγράφονται από τους ίδιους δείκτες (hkl) για ορθογώνιους άξονες:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

21

Δείκτες Miller επιπέδων - Παραδείγματα

Προσοχή!! Το επίπεδο δεν πρέπει να περνάει από την αρχή των άξονων, π.χ. το επίπεδο OCBE
Τότε αλλάζουμε το σημείο αναφοράς από το O στο O^*
Για το επίπεδο ABCD (100) το σημείο αναφοράς είναι το O

Εύρεση Δεικτών Miller για το επάνω επίπεδο

Άξονες	γ	y	z
Τομές	1	$1/2$	1
Αντιστροφή	1	2	1
Αναγραφή σε παρενθέσεις	(121)		

Εύρεση Δεικτών Miller για το κάτω επίπεδο

Άξονες	x	y	z
Τομές	∞	1	$1/2$
Αντιστροφή	0	1	2
Αναγραφή σε παρενθέσεις	(012)		

22

Δείκτες Miller κρυσταλλικής διεύθυνσης

	X	Y	Z
Προβολές	a/2	b	0c
Προβολές σε όρους a, b, c	1/2	1	0
Αναγωγή	1	2	0
Αναγραφή σε αγκύλες	[120]		

1. Θεωρείται ένα διάνυσμα στη διεύθυνση, να περνά από την αρχή των αξόνων (πρέπει να τελειώνει σε επιφάνεια).

2. Βρίσκονται οι προβολές του στους 3 αξόνες των μοναδιαίων διανυσμάτων του πλέγματος

3. Οι 3 τιμές των προβολών (βάσει των παραμέτρων πλέγματος a, b και c) πολλαπλασιάζονται ή διαιρούνται με ένα κοινό συντέλεστη για να αποκτησουν τη μικρότερη δυνατή ακέραια τιμή.

4. Συμβολισμός: [hkl]

Κάθε διάνυσμα μπορεί να μεταφερθεί παράλληλα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα χωρίς τροποποίηση.

'Όταν η διεύθυνση δεν περνάει από την αρχή των αξόνων, αλλάζουμε το σημείο αναφοράς π.χ. για τη διεύθυνση PQ, οι αξόνες μεταφέρονται στο σημείο P

23

Δείκτες Miller κρυσταλλικής διεύθυνσης :Παραδείγματα

'Όταν η διεύθυνση δεν περνάει από την αρχή των αξόνων, αλλάζουμε το σημείο αναφοράς π.χ. για τη διεύθυνση PQ, η αρχή αξόνων μεταφέρεται στο σημείο P

$OA = 1/2 \mathbf{a} + 1/2 \mathbf{b} + 1 \mathbf{c}$
 $1/2, 1/2, 1$
 $[1 \ 1 \ 2]$

$PQ = -1 \mathbf{a} -1 \mathbf{b} + 1 \mathbf{c}$
 $-1, -1, 1$
 $[\bar{1} \bar{1} 1]$

Συμβολισμοί

[hkl] διεύθυνση επιπέδου
<hkl> σετ παράλληλων ή ισοδύναμων διευθύνσεων

(hkl) επίπεδο
{hkl} σετ παράλληλων ή ισοδύναμων επιπέδων

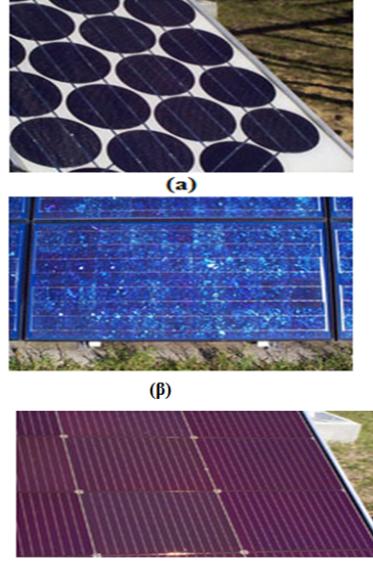
24

Εφαρμογές στην Ενέργεια

PV PANELS με Φωτοβολταικά στοιχεία από α) μονοκρυσταλλικό πυρίτιο και β) πολυκρυσταλλικό πυρίτιο γ) υμένια από άμορφο πυρίτιο

Τρεις γενιές φ/β στοιχείων, η τελευταία ακόμη σε ερευνητικό στάδιο:

1. Πλακίδια μονοκρυσταλλικού πυρίτιου, αποτελούνται από επαφή pn (σχήμα α) Πολυκρυσταλλικού πυρίτιου, αποτελούνται από επαφή pn (σχήμα β)
2. Βασίζεται στην τεχνολογία λεπτού υμενίου π.χ. Μικροκρυσταλλικό, άμορφο πυρίτιο (σχήμα γ)
3. Νέα υλικά: πολυμερή στοιχεία, κβαντικές κουκίδες, νανοδομές



25



ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ

26