

Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών

Υλικά Ηλεκτρονικής & Διατάξεις

4^η σειρά διαφανειών

Δημήτριος Λαμπάκης

Ορισμός και ιδιότητες των μετάλλων

Τα χημικά στοιχεία διακρίνονται σε **μέταλλα** (περίπου 70 τον αριθμό) και σε **αμέταλλα** (περίπου 30 τον αριθμό).

Αυτή η διάκριση οφείλεται στη διαφοροποίηση των ανωτέρω στοιχείων από άποψης **χημικών** και **φυσικών** ιδιοτήτων.

Ο ηλεκτροθετικός χαρακτήρας των στοιχείων είναι αυξημένος στις πρώτες στήλες (Ομάδες) και στις τελευταίες σειρές (Περίοδοι) του Περιοδικού Πίνακα των Στοιχείων.

Ορισμός και ιδιότητες των μετάλλων

Μέταλλο λέγεται κάθε υλικό, που λαμβάνεται από τα διάφορα μεταλλεύματα με τη χρησιμοποίηση διαφόρων μεταλλουργικών μεθόδων (πυρομεταλλουργία - υδρομεταλλουργία), παρουσιάζει μεταλλικό δεσμό και κατά κανόνα εμφανίζει τις παρακάτω ιδιότητες :

- βρίσκεται σε στερεά κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εκτός από τον υδράργυρο (Hg) που είναι ρευστός
- έχει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη
- παρουσιάζει αργυροφαιό χρωματισμό, εκτός από το χαλκό (ερυθρός) και το χρυσό (κίτρινος)
- έχει σχετικά υψηλή πυκνότητα
- έχει σχετικά υψηλό σημείο τήξεως
- εμφανίζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- διαθέτει πλαστικότητα, δηλαδή είναι δυνατόν να μορφοποιηθεί εν ψυχρώ (χωρίς να θερμανθεί). Τα μέταλλα, ως γνωστό, είναι **ελατά** (μετατρέπονται εύκολα σε ελάσματα) και **όλκιμα** (μορφοποιούνται εύκολα σε σύρματα)
- έχει κρυσταλλική δομή

Τύποι Στερεών

Σημείωση:

Υπάρχουν όμως και αμέταλλα, που παρουσιάζουν κάποιες ιδιότητες μετάλλων, όπως π.χ. ο άνθρακας, που είναι σχετικά καλός αγωγός του ηλεκτρισμού.

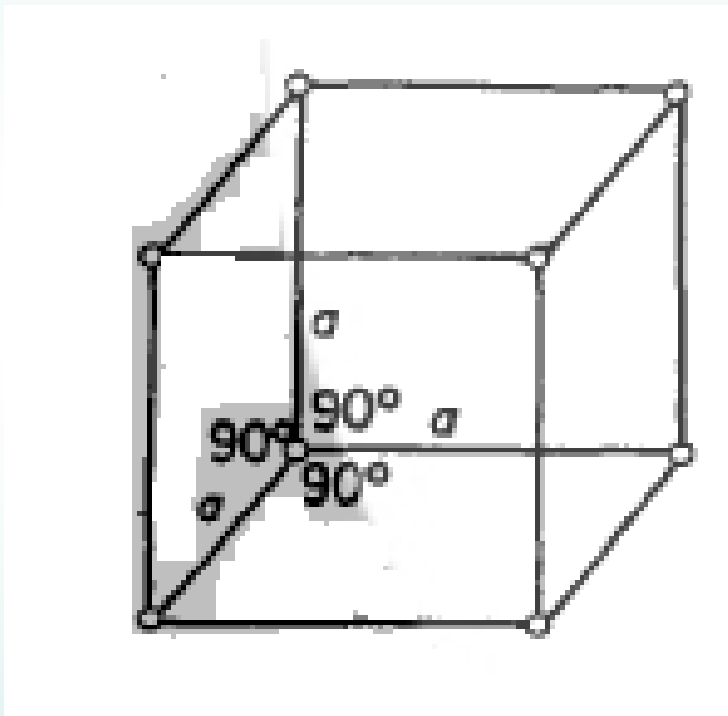
Κρυσταλλική δομή των μετάλλων

Η κρυσταλλική δομή των μετάλλων είναι μια διάταξη ατόμων στο χώρο, η οποία προκύπτει από την επανάληψη της στοιχειώδους κυψελίδας στις τρεις διαστάσεις (**μεταλλικό κρυσταλλικό πλέγμα**).

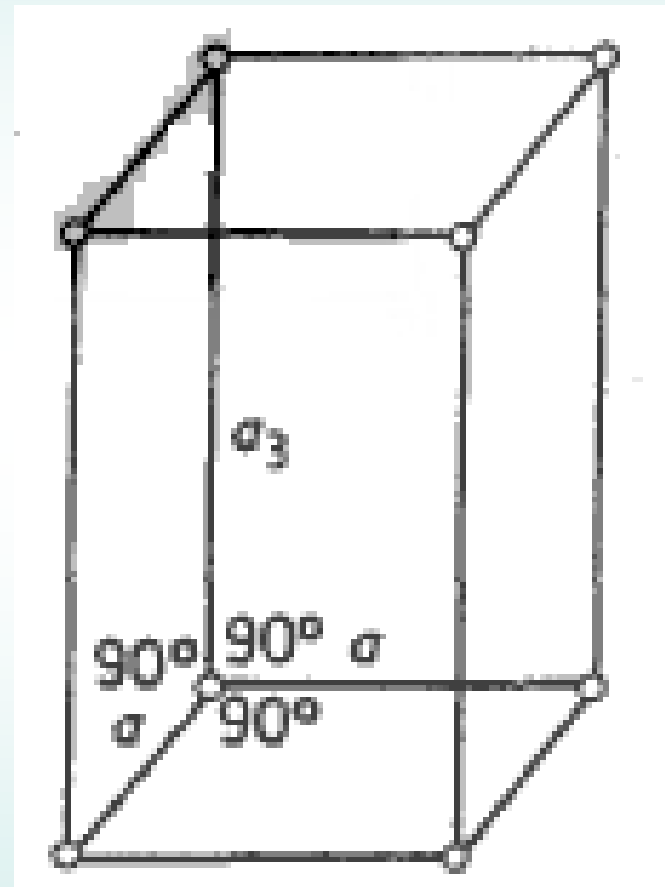
Τα επτά βασικά κρυσταλλικά συστήματα είναι το κυβικό, το τετραγωνικό, το ορθορομβικό, το ρομβοεδρικό, το εξαγωνικό, το μονοκλινές και το τρικλινές.

Σημείωση: στα σχήματα που ακολουθούν, όπου a_1 (a), a_2 (b), και a_3 (c) είναι οι διαστάσεις (πλεγματικές σταθερές) της κυψελίδας.

Κρυσταλλική δομή των μετάλλων

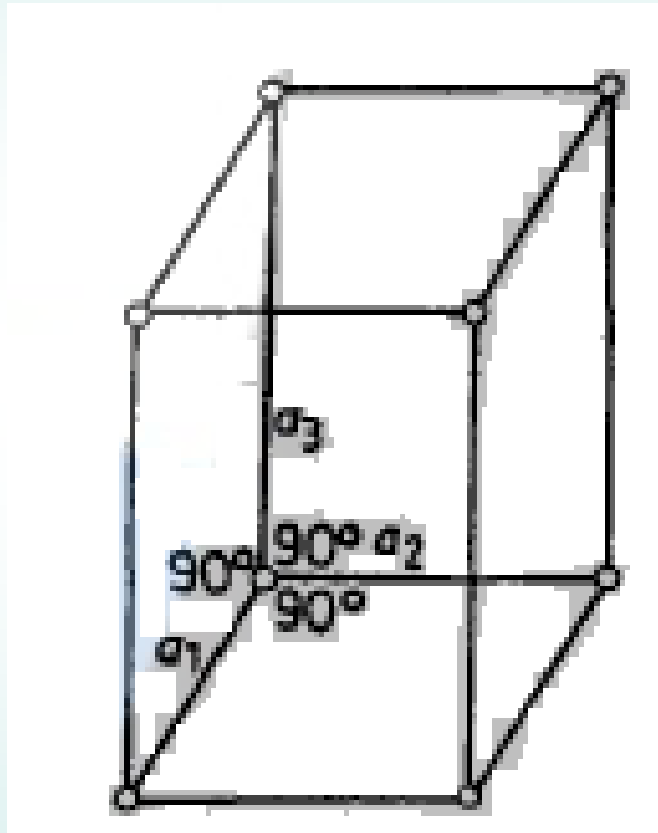


κυβικό

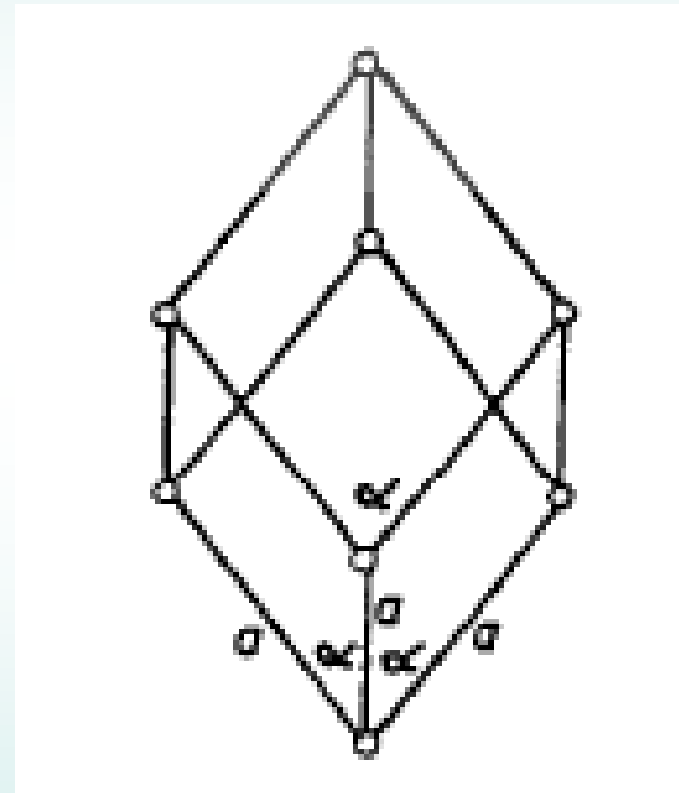


τετραγωνικό

Κρυσταλλική δομή των μετάλλων

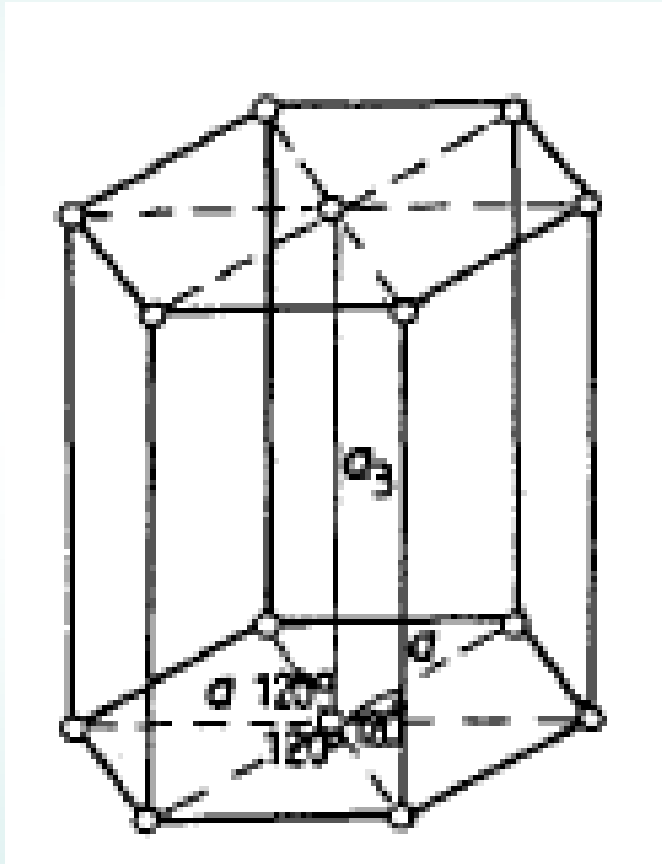


ορθορομβικό

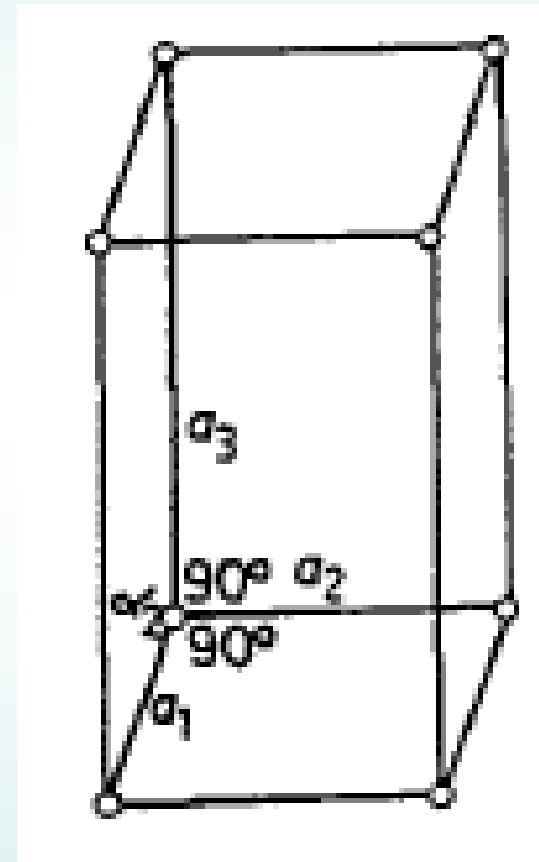


ρομβοεδρικό

Κρυσταλλική δομή των μετάλλων

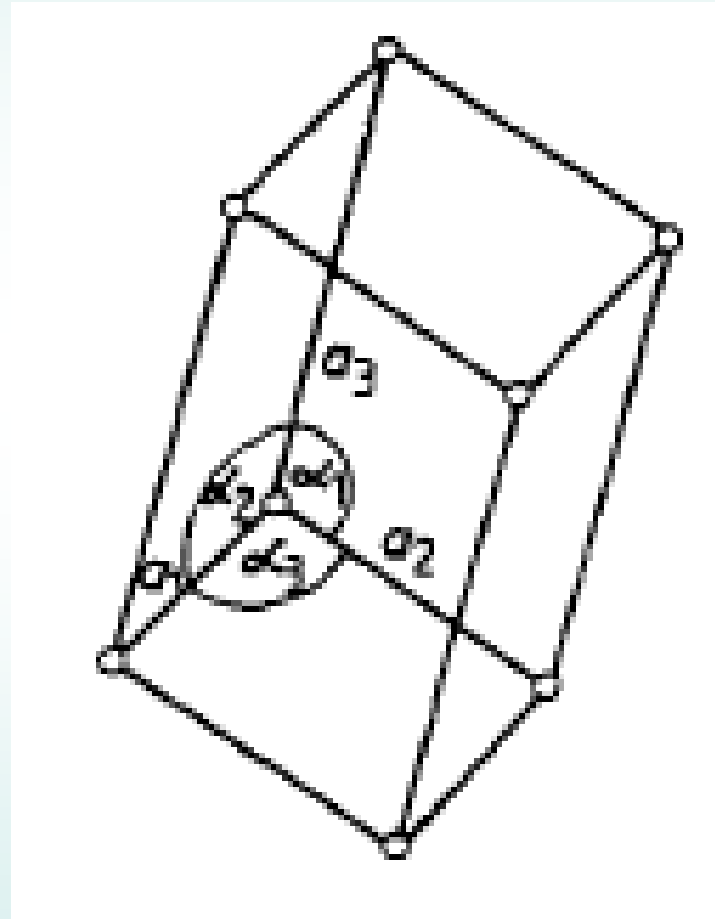


εξαγωνικό



μονοκλινές

Κρυσταλλική δομή των μετάλλων



ΤΡΙΚΛΙΝΕΣ

Αλλοτροπία - αλλοτροπικά μέταλλα

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη σειρά διαφανιών, πολλά στοιχεία κρυσταλλώνονται σε περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **αλλοτροπία**.

Τα μέταλλα που εμφανίζουν το φαινόμενο της αλλοτροπίας ονομάζονται **αλλοτροπικά μέταλλα**.

Μεταλλικές κρυσταλλικές δομές

Οι πιο συνήθεις τύποι μοναδιαίων κυψελίδων είναι:

1) Εδροκεντρωμένο κυβικό (faced-centered cubic ή FCC)

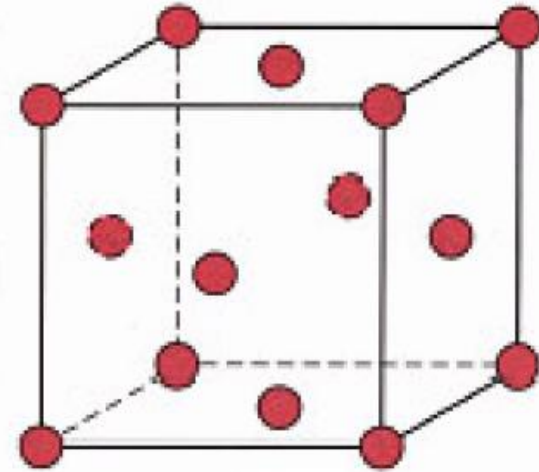
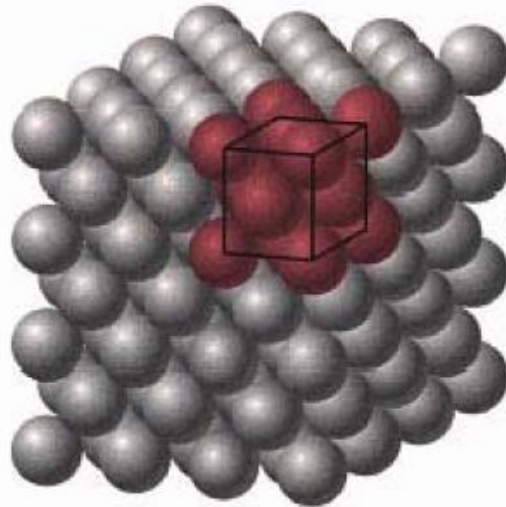
2) Χωροκεντρωμένο κυβικό (body-centered cubic ή BCC)

3) Εξαγωνικό (hexagonal close-packed ή HCP).

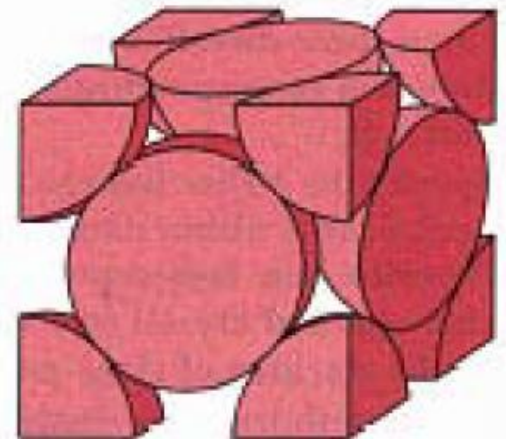
Κρυσταλλική δομή FCC

→ 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.

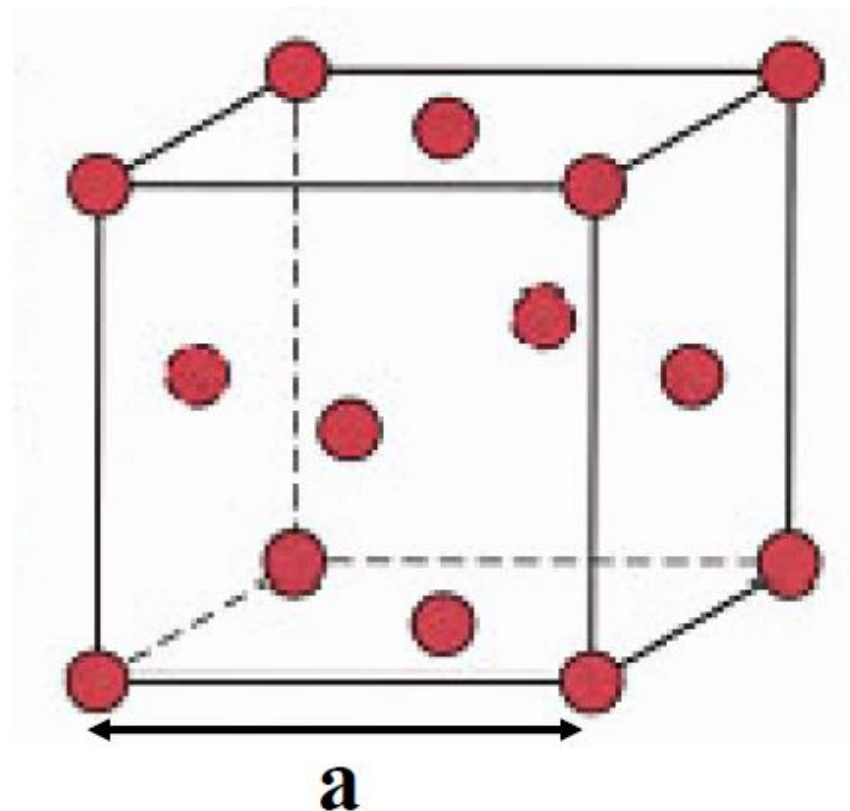
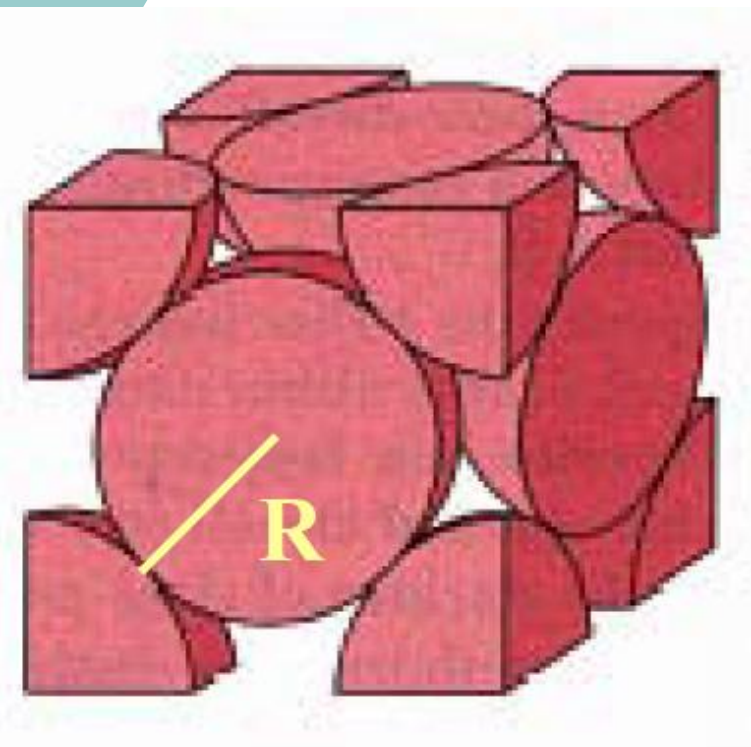


Δυο αναπαραστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας FCC



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 m γειτονικών μοναδιαίων κυψελίδων, λαμβάνουμε υπόψη μόνο το κλάσμα $1/m$ του ατόμου).

Στην μοναδιαία κυψελίδα FCC έχουμε:

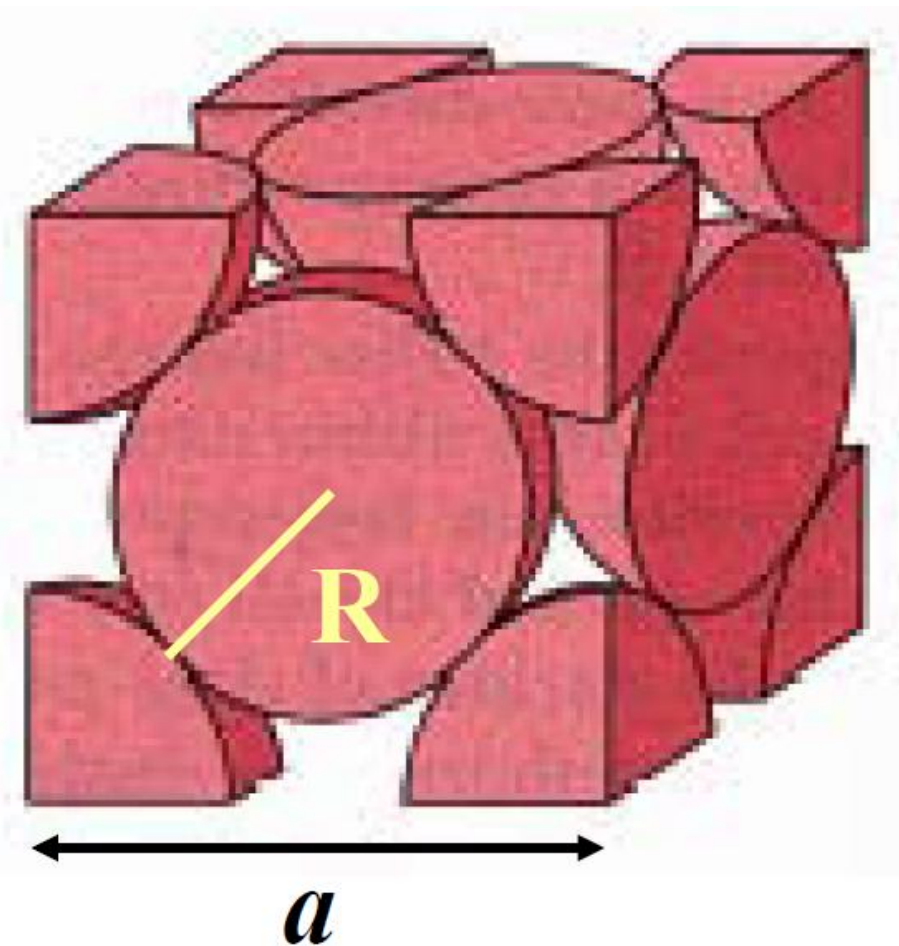
6 άτομα στις έδρες που μοιράζονται από **δυο (2)** μοναδιαίες κυψελίδες:
 $6 \times 1/2 = 3$

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 = (άθροισμα του όγκου των ατόμων)/(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

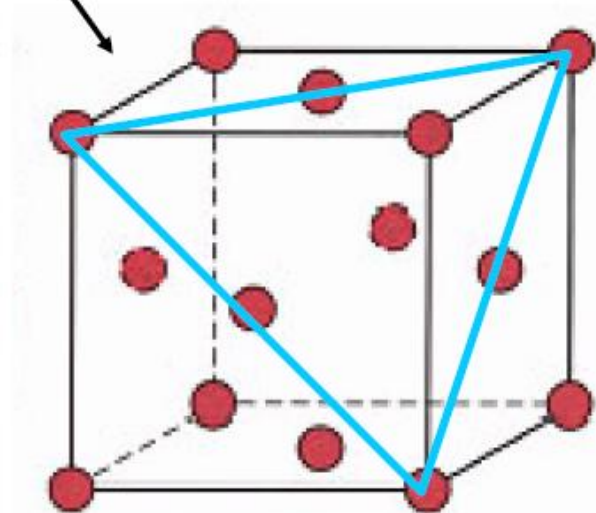
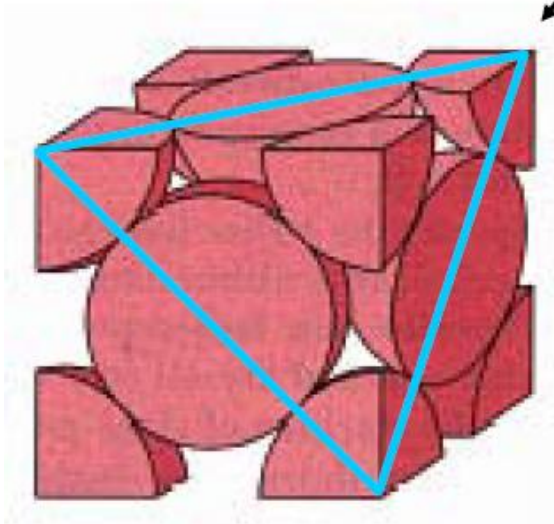
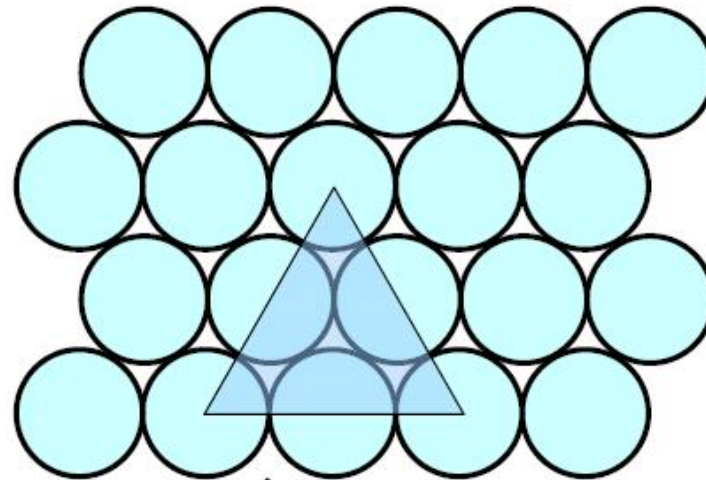
Κρυσταλλική δομή FCC

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

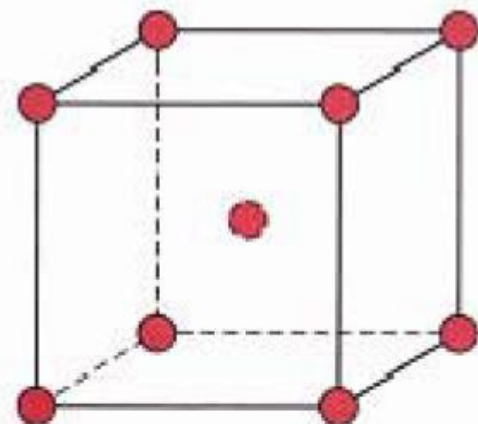
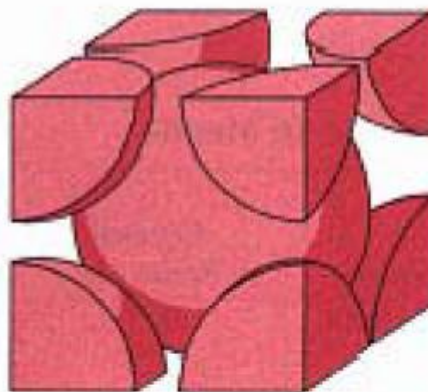
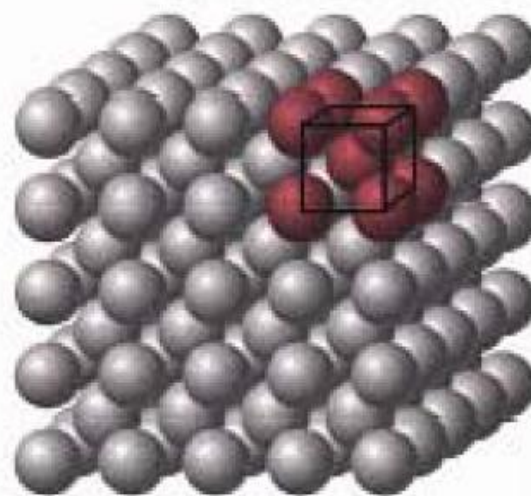
Κρυσταλλική δομή FCC



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

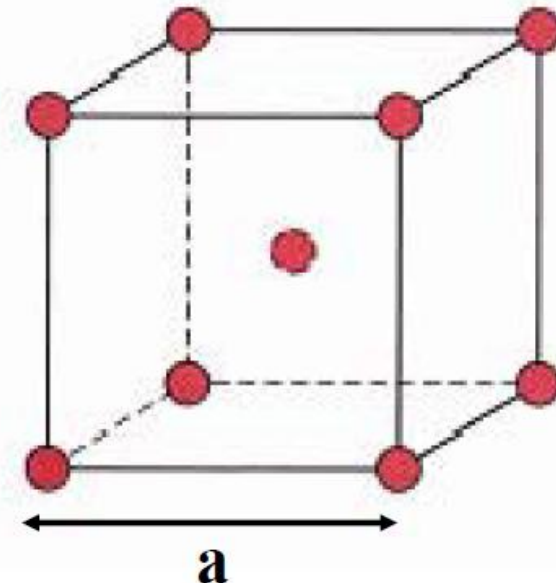
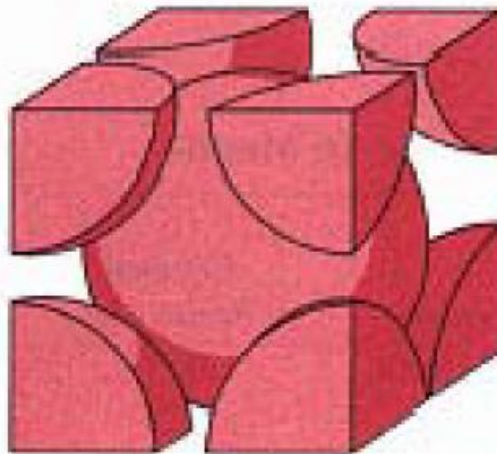


Κρυσταλλική δομή BCC

- Οι συμπαγείς σφαίρες αγγίζουν η μία την άλλη κατά μήκος της διαγωνίου του κύβου \Rightarrow 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

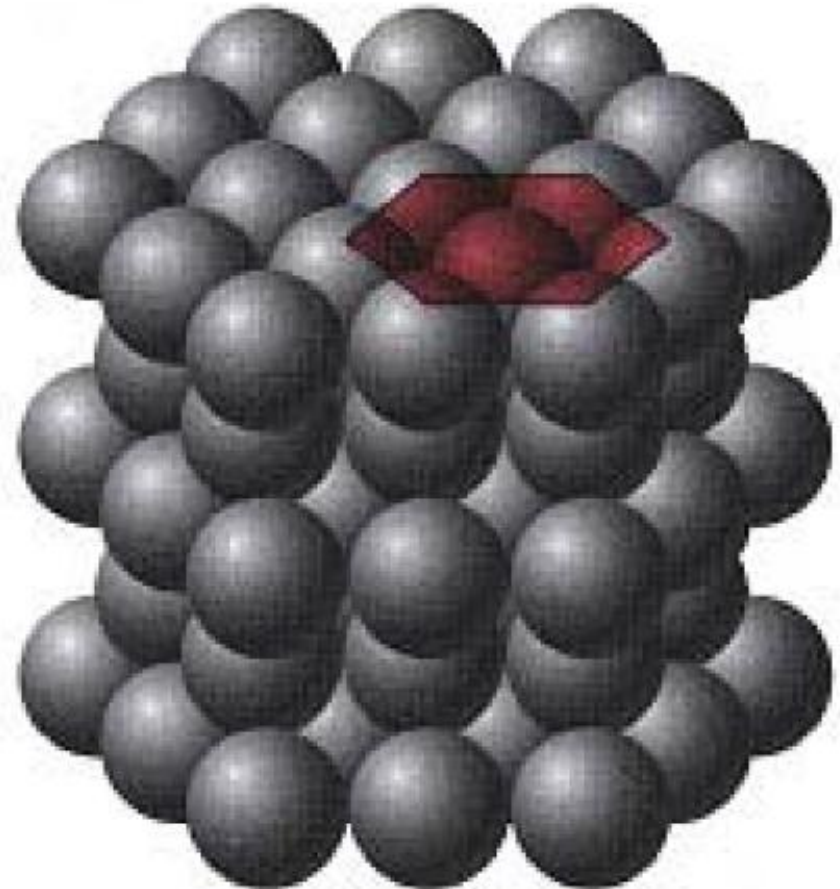
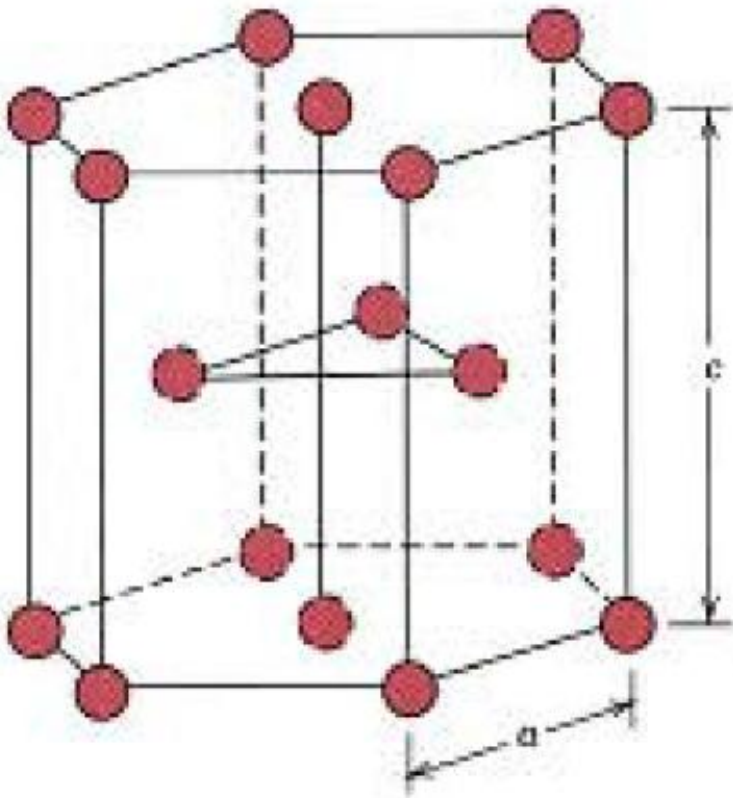
→ HCP είναι η πιο συνήθης δομή των μεταλλικών κρυστάλλων

→ Έξι άτομα, που σχηματίζουν ένα κανονικό εξαγώνο, περιβάλλουν 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 ΗCΡ

Σχηματική Αναπαράσταση



Εξαγωνική δομή HCP

- Η μοναδιαία κυψελίδα έχει 2 πλεγματικές παραμέτρους, a 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**.

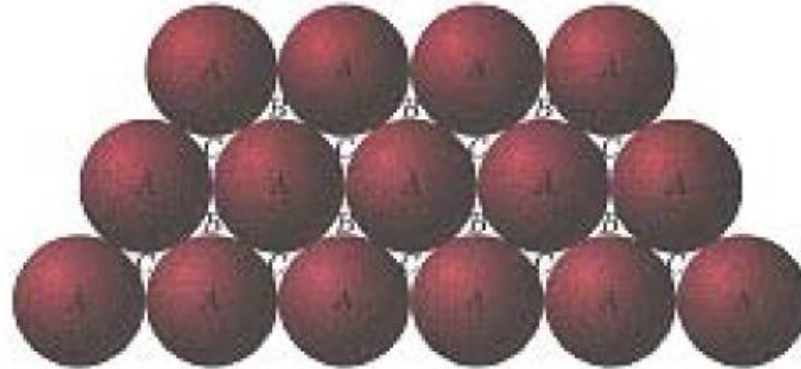
Οι δομές FCC και HCP

→ 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)



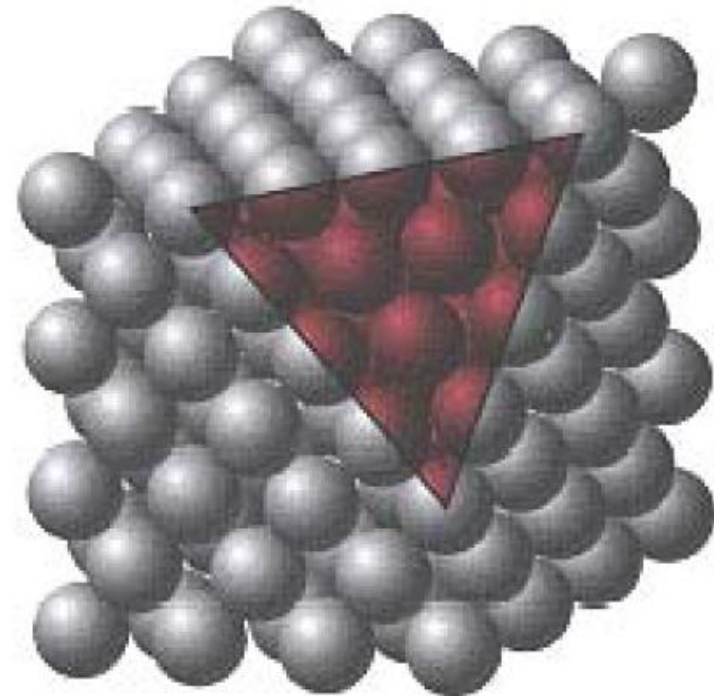
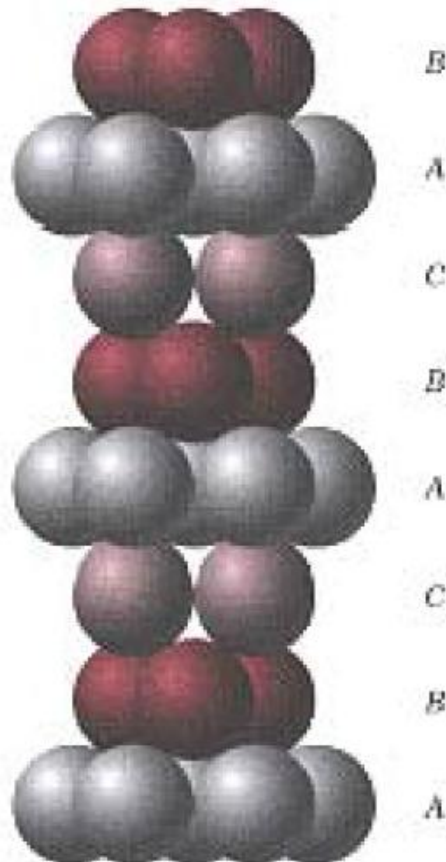
HCP: ABABAB...

FCC: ABCABCABC...

Οι δομές FCC και HCP

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

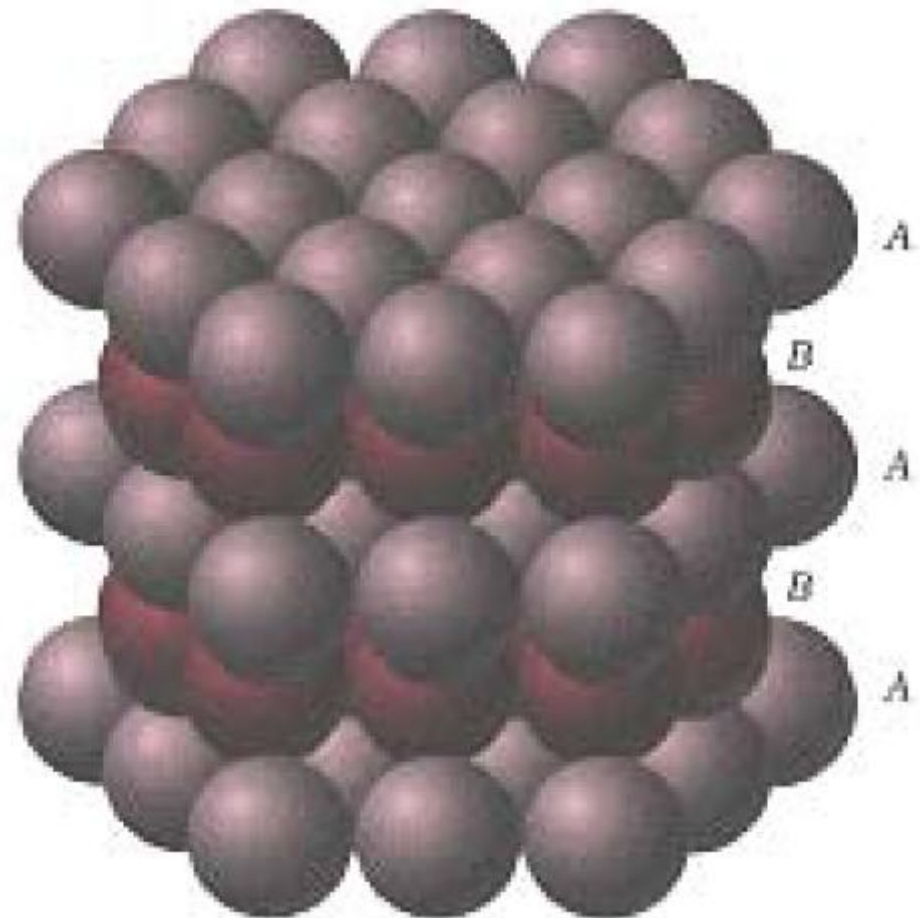
Το 3^ο επίπεδο τοποθετείται πάνω από τις «τρύπες» του 1^{ου} επιπέδου, που δεν καλύπτονται από το 2^ο επίπεδο.



Οι δομές FCC και HCP

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

Το 3^ο επίπεδο τοποθετείται απευθείας πάνω από το 1^ο 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, $M = \text{Ατομικό βάρος, } A$, 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**.

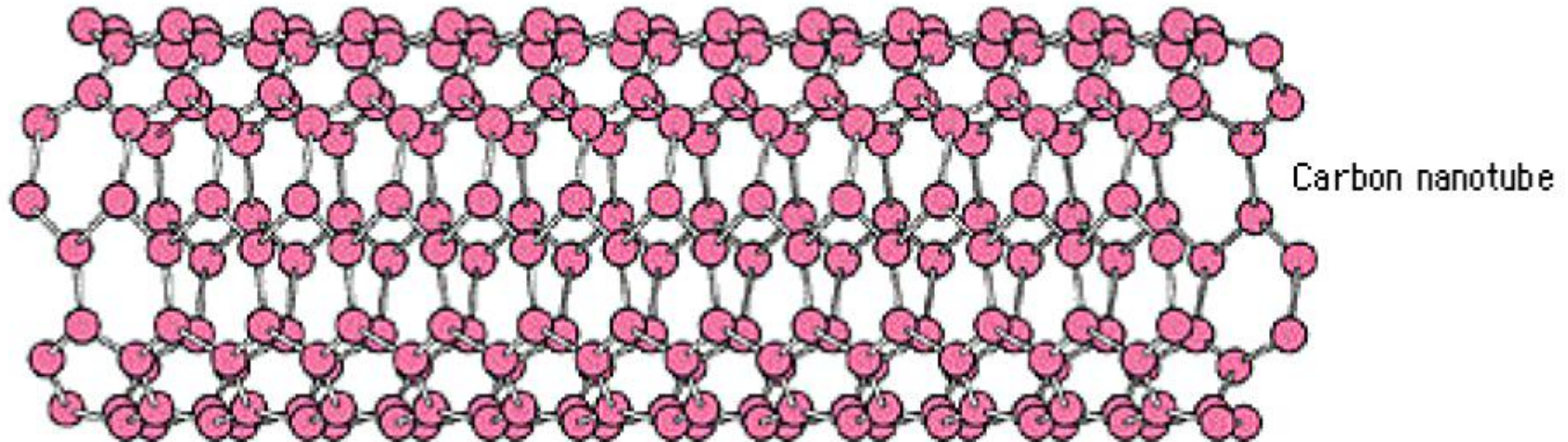
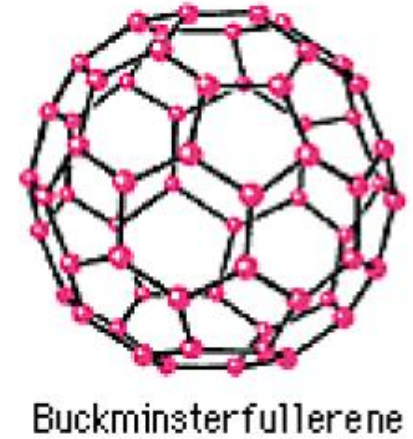
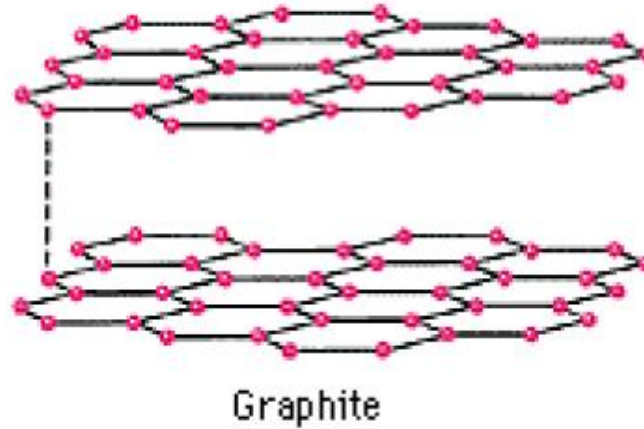
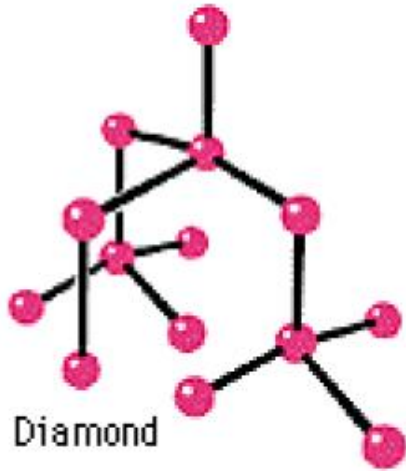
Χαρακτηριστικό παράδειγμα αλλοτροπικού είναι ο άνθρακας, ο οποίος υπάρχει ως διαμάντι, γραφίτης και άμορφος άνθρακας.

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 δυο είδη φουλερενίων: φουλερένια buckminster (buckminsterfullerene) και νανοσωλήνες άνθρακα.

Πολυμορφισμός και Αλλοτροπία



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 ιστροπικές (**isotropic**).

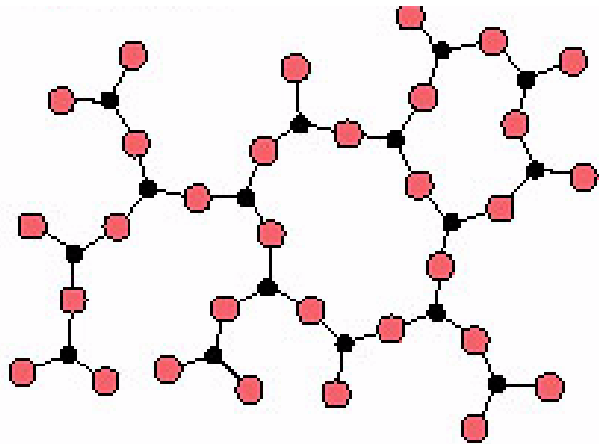
→ Μερικά πολυκρυσταλλικά υλικά έχουν κόκκους με προτιμώμενο προσανατολισμό (**preferred orientations ή texture ή υφή**), οπότε οι ιδιότητες κυριαρχούνται από εκείνες που είναι σχετικές με την προτιμώμενη υφή και το υλικό παρουσιάζει ανισοτροπικές ιδιότητες.

Άμορφα (ή μη-κρυσταλλικά) υλικά

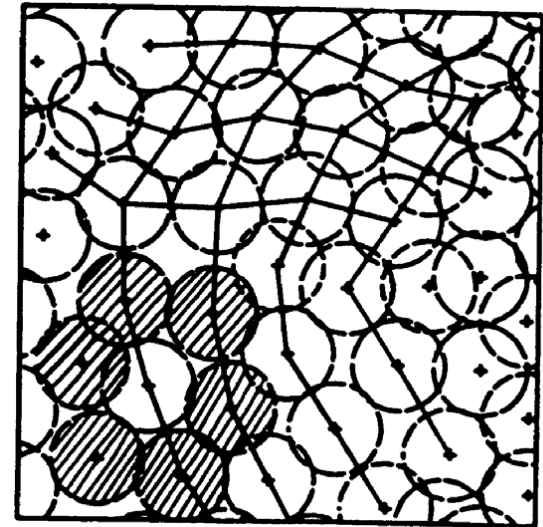
Στα άμορφα στερεά δεν υπάρχει διάταξη μακράς εμβέλειας.

Όμως, άμορφο δεν σημαίνει τυχαίο.

Σε πολλές περιπτώσεις, υπάρχει μια μορφή μικρής εμβέλειας διάταξης



Σχηματική αναπαράσταση της άμορφης δομής του SiO₂.



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



ΣΥΝΕΧΙΖΕΤΑΙ...