



PR/B10/05DJVV0503BT00124BF0117

## A kristályszerkezet hibái (rácshibák)

Darabont Sándor (Kolozsvár, Románia), Jenei István (Stockholm, Svédország),  
Vincze János (Budapest), Vincze-Tiszay Gabriella (Budapest)

Kristályhibának nevezzük a kristályrács bármiféle eltérését a tökéletesen periodikus szerkezettől (vagy rácstól). A laboratóriumban mesterségesen növesztett és a természetes kristályok nagy része nagyon sok hibát tartalmaz. Ma már kidolgoztak bizonyos technológiákat, amelyek segítségével elég jó minőségű szilícium és germánium egykristályokat állíthatunk elő. A kristályhibák számát a térfogategységre vonatkoztatjuk és  $cm^{-3}$ -ben fejezzük ki.

A kristályhibák osztályozhatók geometriai méreteik szerint. Így megkülönböztetünk:

1. Ponthibákat, amelyek néhány rácscellányi távolságra terjednek ki. Ezeknek a következő megjelenési formái vannak:

- vakancia (rácsluk)
- szubsztitúciós (helyettesítő) idegen atom
- intersticiális (rácsközi, azaz nem szabályos rácshelyen elhelyezkedő) saját vagy idegen atom.

2. Vonalhibákat: ebbe a csoportba tartoznak a diszlokációk (él- és csavardiszlokációk), melyek nagy távolságra terjednek ki.

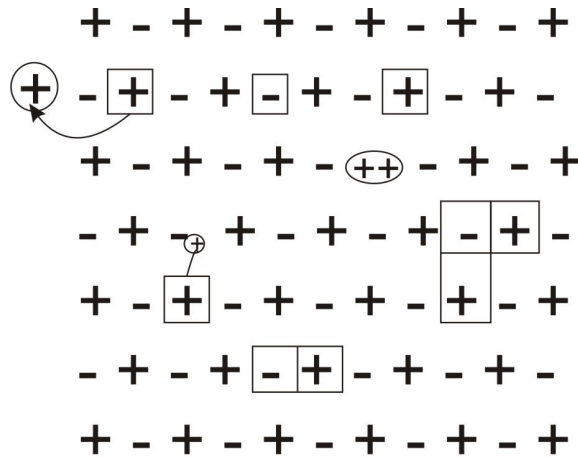
3. Felületi hibákat: ezek a kristályt határoló felület hibái, még a legtökéletesebb kristályoknál is megjelennek.

4. Térfogati hibákat: ezek a mikropórusok és repedések.

A kristályszerkezet (rács) hibáinak tanulmányozása különösen azon tulajdonságok esetén fontos, melyek erősen függenek a hibák jelenlététől. A ponthibák, melyek termodinamikai egyensúlyban vannak egy adott hőmérsékleten a saját rácsukkal, a rács termikus rezgéseinek következtében létrehozhatók:

- nagy energiájú X- vagy gamma-sugárzással
- nagy energiájú részecske (elektron, proton, neutron) sugárzással
- plasztikus alakváltozással
- idegen atomok (szennyezések) bevitelével

Adott hőmérsékleten a rácshibák koncentrációját a megjelenésükkor létrejövő szabadenergia változása határozza meg. Ahhoz, hogy konkrétan tudjuk tárgyalni a ponthibákat, az *1. ábrán* megadjuk a rácshibák különböző fajtáit.



1. ábra. A rácshibák különböző fajtái. Itt a □ jel a rácspan lévő ion hiányát jelöli, míg a O jel az ott lévő ion jelenlétét jelöli

A jelölések a baloldalon fentről kezdve a következők: Schottky-hiba: ez pozitív ion vakancia (rácsluk), pozitív ion távozása a rácspontból a kristály felületére; negatív ion vakancia; pozitív ion vakancia és egy hozzá tartozó kétvegyértékű szubsztitúciós ion; Frenkel-hiba: pozitív ion vakancia (rácsluk): pozitív ion távozása a rácspontból intersticiális (rácsközi) helyzetbe; két pozitív és egy negatív rácslukból álló halmaz; a rácslukpár.

### A Schottky-hibák

Számítsuk most a Schottky-hibák egyensúlyi koncentrációját (a vakanciák számát) egy adott hőmérsékleten.

Legyen:

-  $E_s$  az az energia, amely ahhoz szükséges, hogy egy atomot (pozitív iont) a rácspontból a kristályrác belsejéből a felületre, egy másik megfelelő rácspontba vigyünk (Schottky-hiba).

-  $N$  a kristályrácban lévő összes pozitív ionok száma

-  $n$  a létrejött pozitív vakanciák száma

A vakanciák megjelenésének a következőben a szabadenergia változása:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (1)$$

ahol  $\Delta U = nE_s$ , a belső energia növekedése,  $\Delta S$  az entrópia növekedése. Azon esetek (módoknak) a száma, ahányféleképpen eltávolíthatunk  $N$  ionból  $n$ -et a következő kifejezéssel adható meg:

$$C_N^n = \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (2)$$

A Boltzmann-képlet segítségével a  $\Delta S$  entrópiaváltozás pedig így írható:

$$\Delta S = k \ln \left( \frac{N!}{(N-n)!n!} \right) \quad (3)$$

Ha alkalmazzuk a Stirling-formulát a nagy számok logaritmusára, vagyis a  $\ln N! = N \ln N - N$  kifejezést, akkor a  $\Delta S$  entrópiaváltozás kifejezése így írható:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k [N \ln N - N - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) - n \ln n + n] = \\ &= k [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] \end{aligned} \quad (4)$$

Figyelembe véve az előbbieket, a  $\Delta F$  szabadenergia változásra kapjuk:

$$\Delta F = nE_s - T\Delta S = nE_s - kT [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]$$

Az  $n$  legvalószínűbb értéke termodinamikai szempontból a következő feltételből adódik:

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n} = 0 \quad (5)$$

Állandó hőmérsékleten teljesülnie kell a következő feltételnek:

$$\left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n}\right)_T = E_S - kT \ln \frac{N-n}{n} = 0 \quad (6)$$

Amiből az következik, hogy

$$\frac{N-n}{n} = e^{-\frac{E_S}{kT}} \quad (7)$$

Mivel  $n \ll N \Rightarrow n \approx N e^{-\frac{E_S}{kT}}$ .

Példa: Legyen  $E_S = 1eV$ ,  $T = 1160K$ , akkor a vakanciák (Schottky-hibák) aránya:

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{1.6 \cdot 10^{-19}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 1160}\right) = \exp(-10) = 4.5 \cdot 10^{-5}$$

Azaz  $\frac{n}{N} = 0.0045\%$

Az a vélemény, hogy a rácsluk-pár és a rácsluk-hármas gyorsan diffundál a rácspan. A Schottky-típusú rácsluk-pár keletkezése elég valószínűnek tűnik, mert biztosítja a kristály felületén a töltések semlegességét.

A továbbiakban kiszámítjuk a Schottky típusú rácsluk-pár koncentrációját ( $n$ ). Az  $n$  darab ellentétes előjelű lyukakból álló rácsluk-pár képződési módozatainak a száma:

$$\frac{N!}{(N-n)!n!} \cdot \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (8)$$

Az előbbi kifejezésben az első tényező jelenti azon módozatok számát, ahogyan az  $N$  számú pozitív ionból kiválasztható  $n$ , a második tényező pedig azon módozatok száma, ahogyan kiválasztható  $n$  negatív ion a  $N$  számú azonos típusú ionból. Ezen lehetőségek számát felhasználva a Boltzmann képlet alapján az entrópia változására kapjuk:

$$\Delta S = k \ln\left(\frac{N!}{(N-n)!n!}\right)^2 \quad (9)$$

Így az entrópiaváltozás kifejezésében megjelenik egy 2-es tényező, ezért a Schottky-hibák koncentrációjára kapott  $n \approx N e^{-\frac{E_S}{kT}}$  helyett most a rácsluk-pár koncentrációjára, amit szintén  $n$ -nel jelöltünk, kapjuk  $n \approx N e^{-\frac{E_P}{2kT}}$ , ahol  $E_P$  a rácsluk-pár képződési energiája.

Példa: NaCl esetén  $E_P = 2eV$ , szobahőmérsékleten a számítások elvégzése után kapjuk, hogy  $n \approx 10^6 cm^{-3}$ .

Alkáli halogenidek esetén a Schottky-hibák, míg az ezüst halogenidek esetén a Frenkel-hibák a jellemzőek.

### Frenkel-hibák

Számítsuk ki most a Frenkel-típusú hibák koncentrációját. Legyen  $E$  most a Frenkel-típusú hiba képződési energiája,  $N$  a pozitív rácspontok száma,  $N'$  az intersticiális (rácsközi) helyek száma. Ezen adatokat felhasználva  $\frac{N!}{(N-n)!n!}$  jelenti azon módozatok számát, ahányféleképpen kiválasztható az  $N$  rácspontból  $n$  számú intersticiálisan elhelyezett ion, míg

$\frac{N'!}{(N'-n)!n!}$  jelenti azon módozatok számát, ahányféleképpen elhelyezhető az  $n$  ion a  $N'$  interszticiális helyen. Így az entrópia növekedésére írhatjuk:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \cdot \frac{N'!}{(N'-n)!n!} = \\ &= k \left[ \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + \ln \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \right] \quad (10) \end{aligned}$$

Felhasználva a Stirling-képletet, a szabadenergia változásának kifejezését, valamint a minimumfeltételt, kapjuk, hogy:

$$E = kT \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} \quad (11)$$

Ha figyelembe vesszük, hogy  $n \ll N, N'$  a Frenkel-hibák koncentrációjára a következő kifejezés adódik:

$$n \approx (NN')^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right) \quad (12)$$

A kristályrácsot alkotó építőelemek termikus rezgése miatt úgy a Schottky-, mint a Frenkel-hibák mozognak (diffúziós folyamatban vesznek részt) a kristályrácsban.

A vakanciák koncentrációja és természete vizsgálható a sűrűség és az ionos vezetőképesség mérésével. Megjegyezzük, hogy a Schottky-hibák csökkentik a kristály sűrűségét, mert térfogat-növekedéssel járnak. A Frenkel-hibák keletkezése – első közelítésben – nem változtatja meg a kristály térfogatát, így sűrűsége is változatlan marad.

Ha a KCl-ot CaCl<sub>2</sub>-dal szennyezzük, akkor a Ca<sup>++</sup> ionok a K<sup>+</sup> ionok helyét foglalják el és megjelenik egy K<sup>+</sup> vakancia. Ez a sűrűség csökkenéséből adódik. Amennyiben nem jelenne meg a vakancia, a sűrűség nőne (ugyanis  $m_{Ca} > m_K$ ).

Az alkáli- és ezüsthalogenidekben az elektromos vezetőképesség – egészen az olvadáspontig – rendszerint ionos. Ez a tény a töltéstranszport és az elektródokon kiváló anyagmennyiség összehasonlítása alapján állapítható meg. Az a tapasztalat, hogy a Faraday-törvény jól teljesül, ami kiválóan alkalmas annak eldöntésére, hogy a vezetés ionok vagy elektronok közvetítésével jön létre.

A rácshibák keletkezésének és mozgásának a vizsgálatára az ionos vezetőképesség mérése a legegyszerűbb eszköz. Ezen mérések alapján az alábbi következtetések vonhatók le.

A.) alkáli halogenidek esete

- Adott, nem túl magas hőmérsékleten az ionos vezetőképesség egyenesen arányos a kétvegyértékű adalék mennyiségével. Mivel főleg egy- és nem kétvegyértékű kationok válnak ki a katódon, ezért valószínű, hogy kation rácslukak keletkeznek, amelyek lényeges szerepet játszanak a diffúziós folyamatban. Megjegyezzük, hogy egy rácsluk adott irányú diffúziója a megfelelő ionnak az ellentétes irányú diffúzióját jelenti.

- Bizonyos magasabb hőmérsékleteken, amelyek a kétvegyértékű ionok mennyiségétől függenek, a vezetőképesség független lesz a kétvegyértékű adalék mennyiségétől. Ez a tény arra utal, hogy már saját vezetési folyamat lépett fel.

B.) ezüsthalogenidek esete

- Ezüsthalogenidek esetén a kétvegyértékű kationok jelenléte az ionos vezetőképesség csökkentéséhez vezet, mivel a kétvegyértékű ionok jelenléte többlet kation vakanciát jelent, amely viszont csökkenti az egyensúlyi interszticiális ionok koncentrációját, amelyek a vezetést biztosítják.

A rácshibák képződéséhez szükséges energia a kristály fajhőjéhez többlet járulékot szolgáltat, így növeli ezt.

Az ellentétes előjelű rácsluk-párok jelenléte elektromos dipólmomentumra vezet és így ez a dielektromos állandó növekedését eredményezi.

A félvezető kristályok esetén a vakanciák természetétől függően a félvezető lehet n vagy p típusú, így különböző hőkezelésekkel elérhető – melyek változtatják a vakanciák természetét – hogy egy n típusú félvezető p típusúvá váljék és fordítva.

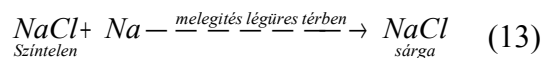
### Színcentrumok

A színcentrum a rácshibák egy fajtája, amely fényt abszorbeál. Ha a kristály színezett, akkor azt mondjuk, hogy benne színcentrumok vannak.

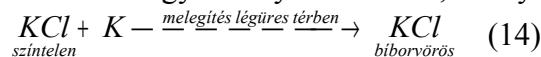
A kristályok színezhetők:

- kémiai úton szennyezések bejuttatásával
- röntgen- és gamma sugárzással
- neutron- és elektron bombázással
- elektrolízissel

Például ha NaCl egykristályt Na gőzben zárt térben melegítünk, akkor a színtelen NaCl kristály sárga színű lesz.



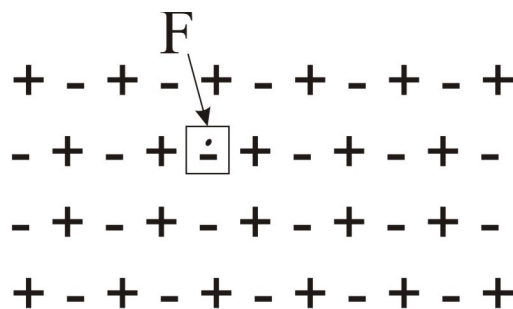
Hasonló módon járhatunk el KCl egykristályok esetén is, amelyeket K gőzben melegítünk.



A legegyszerűbb színcentrum az F centrum. Ehhez a színcentrumhoz tartozó abszorpciós sávot F-sávnak nevezzük. Úgy hisszük, hogy a többlet alkáli atom az alkáli halogenid kristályban a normális alkáli ionnak megfelelő rácspontba juthat be, megfelelő számú negatív ion rácsluknak kell keletkeznie. A negatív ion rácsluk az egyébként periodikus rácspan elektrosztatikus pozitív töltésként viselkedik, úgy, hogy a negatív ion rácsluk és a körülötte mozgó elektron a hidrogénatomhoz hasonló. Az F centrum a negatív ion rácslukhoz kötött, a rácspontba került alkáli atom ionizációjából származott elektron.

Az F centrumot tartalmazó kristályokra jellemzők:

- Az abszorpciós F-sáv a kristályra jellemző és nem a szennyezésre használt fémgőz anyagára.
- Kémiai elemzéssel megállapítható, hogy az additív szennyezésnél a sztoichiometriai összetételtől eltérő többlet alkáli atomok száma ( $10^{16}$ - $10^{19}$ )  $\text{atom} \cdot \text{cm}^{-3}$  tartományban van.
- A szennyezett kristályok sűrűsége kisebb, mint a nem szennyezetteké, azzal az elemi képpel egyezően, hogy a rácslukak keletkezése következtében a kristály sűrűsége csökken.
- Az F centrumot tartalmazó kristály elszíntelenedik, ha olyan fénnel világítjuk meg, amelynek hullámhossza az F-sáv tartományába esik. Az elszíneződés az F centrum ionizációját jelenti és fotovezetéssel jár együtt, azaz a kristály besugárzás hatására vezetővé válik.



2. ábra. Az F centrum

Az F centrum első gerjesztett állapota 1–2 eV-tal van az alapnívó felett és olyan abszorpciós sávot ad, ami könnyen észlelhető.

1.táblázat. Az F centrumok abszorpciós energiái

Anyag	Energia (eV)	Anyag	Energia (eV)	Anyag	Energia (eV)
LiCl	3,1	LiBr	2,7	LiF	5
NaCl	2,7	NaBr	2,3	NaF	3,6
KCl	2,2	KBr	2,0	KF	2,7

### A szennyező atomok

A szennyező atomok jelenléte a kristályrácsban szintén pontszerű kristályhibákat jelent. Aszerint, hogy milyen helyet foglal el a szennyező atom a kristályban megkülönböztetünk helyettesítési (szubsztitúciós) vagy rácsközi (interszticiális) szennyező atomot. A szubsztitúciós atom azt jelenti, hogy a rács saját építőelemeit idegen atomokkal helyettesítjük. Az idegen atomok bevihetők valamilyen technológiai eljárással vagy létrehozhatók magában a kristályban lassú neutronok besugárzásával. Így például a germániumban lassú neutronok befogásával gallium atomok hozhatók létre, amelyek p típusú vezetést hoznak létre.

Idegen atomok bevitele interszticiális helyzetbe növeli a kristály energiáját. A bevitelhez szükséges  $E_I$  energia függ a kémiai kötés valamint a rács típusától. A szoros illeszkedésű rácsok esetén ez az energia 3-5 eV tartományban van, míg más rácsok esetén (pl. Ge) csak 2,2 eV. A  $N$  rácsponthoz rendelkező kristályba bevihető  $n_I$  szennyező atomok számát a következő kifejezés adja meg:

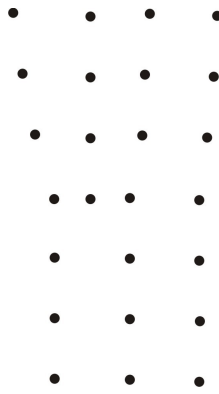
$$n_I = cN \exp\left(-\frac{E_I}{kT}\right), \quad (15)$$

ahol  $c$  a rács egy atomjára eső interszticiális helyzetek számát jelenti.

A hőmozgás következtében a kristályrácsban lévő szennyező atomok a rácsban mozognak. Ezen jelenség az alapja a kristályok szennyezésének diffúzióval.

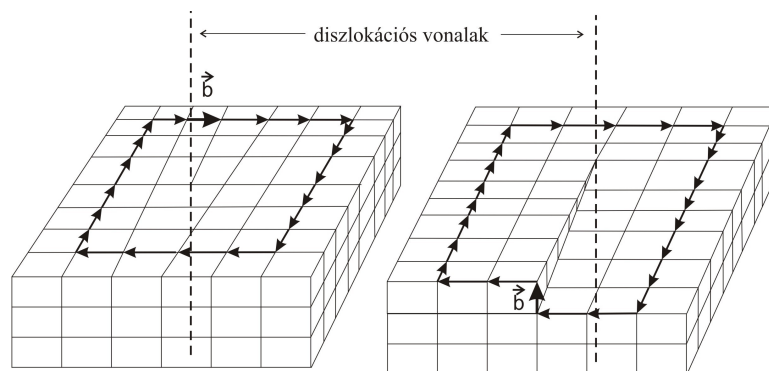
### Diszlokációk

A diszlokációk a kristályrács egydimenziós (vonalas) hibái és általában minden kristályban elég nagy számban vannak jelen. Egyes nagyon jó minőségű Si és Ge egykristályokban a diszlokációk száma, a diszlokáció sűrűség  $10^2$  diszlokáció  $\cdot \text{cm}^{-2}$ -re csökkenthető. Homeopoláris kristályok esetén  $10^4$  diszlokáció  $\cdot \text{cm}^{-2}$  nagyságrendű, fémek esetén viszont  $10^7$  diszlokáció  $\cdot \text{cm}^{-2}$ . A kristályokban található valódi diszlokációk két egyszerű diszlokáció: az él- és csavardiszlokációra vezethetők vissza.



3. ábra. Az él diszlokáció

A 3. ábra az éldiszlokáció szerkezetét mutatja, melyet ábrázolhat annak a síknak az éle (diszlokáció vonal), melyet részben behelyeztünk a kristály többi hálózati síkjai közé. A kristály felső részében az atomok a sík benyomása következtében közelebb, az alsó részben lévő pedig távolabb kerülnek egymástól. Ennek következtében a rácsban helyi mechanikai feszültségek lépnek fel. A sík felső részében lévő atomok nyomás, az alsó részében lévő nyújtás hatásának vannak kitéve.



4. ábra. Diszlokáció vonalak és Burgers-vektorok az él- és csavardiszlokációk térbeli ábrázolásánál

A diszlokáció másik fajtája a csavardiszlokáció, amelyet a 4. ábrán vázoltunk. A csavardiszlokáció jelzi a kristály elcsúsztatott és csúszásmentes része közötti határt. A hálózati síkok csavarfelület formájában veszik körül a diszlokációvonalat. A diszlokáció nagyságát a Burgers-féle vektorral jellemezzük. Ha a diszlokációvonalat egy rá merőleges síkban körbejárjuk a kristály hibátlan (feszültségmentes) tartományában, az így kapott vektorok összege nem nulla. Az eredő vektort Burgers-vektornak nevezzük. Éldiszlokációnál ez a vektor merőleges a diszlokációvonalra, míg csavardiszlokációnál a diszlokációvonallal párhuzamos. A diszlokáció energiája arányos a Burgers-vektor négyzetével, ezért általában csak olyan diszlokációk fordulnak elő, melyek Burgers-vektora a legkisebb rácsvektorral azonos. A nagy Burgers-vektorú diszlokációk disszociálnak, nagy energiájuk miatt. A diszlokációvonalak a kristályban „ágas-bogas” hálózatot alkotnak, ami a kristály ún. mozaikszerkezetéhez vezet. A rács hibás felépítése miatt az idegen atomok inkább a diszlokáció mentén helyezkednek el. Alkalmassal színes atomokkal ez a „dekoráció” a diszlokációvonalakat közvetlenül is láthatóvá teszi. A diszlokációk képződési energiája az

atomok közötti távolságra vonatkoztatva, a diszlokációvonal mentén 3–30 eV tartományra terjed ki és független a hőmérséklettől.

A diszlokációvonalak lehetnek nemcsak egyenesek, hanem görbék is. Egyik jellemzőjük, hogy vagy zárt görbék vagy végeik a kristály felületén vannak. Ezen végződéses kimutathatók az előzetesen csiszolt felület kémiai maratásával. A diszlokációvonalak végénél a kémiai reakció gyorsabb, így gödröcskék formálódnak, melyek mikroszkóp alatt megszámlálhatók.

Ha egy kristályra olyan erők hatnak, melyek nyírási vagy csavarási feszültségeket okoznak, akkor a diszlokációk helyén lévő erőegyensúly megbomlik. Ennek eredményeképpen a diszlokáció is elmozdulhat és ha ez az elmozdulás kiterjed a kristály egyik lapjától a másikig, akkor ez az elmozdulás egyenértékű két hálózati sík egymáson való csúszásával. Ez a diszlokációmozgás megmagyarázza miért kisebb egyes kristályok mért szakítási szilárdsága, mint az építőelemek közötti hatóerők alapján számított. A diszlokációk mozgásának mechanizmusa hozzásegít bennünket a plasztikus alakváltozások mechanizmusának a megértéséhez.

Például ha olyan anyagot akarunk előállítani, amelynek plasztikus (maradandó) alakváltozása kicsi legyen, akkor meg kell akadályozni a diszlokációk mozgását, ami elérhető vagy hidegen való hengerléssel vagy szennyezések bevitelével, melyek akadályozzák a diszlokációk mozgását (például öntöttvasban: szénnel szennyezett vas).

PP Közzététel: 2010-05-03