

HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# 530117 MATERIALFYSIK VT 2010

## 3. Materials struktur

### 3.6. Punktdefekter i kristaller





## 3.6.1. Defekter i kristaller i allmänhet

- Hittills har vi bara behandlat perfekta kristaller
  - eller amorfa ämnen
- Men verkliga kristaller är aldrig perfekta, utan har någon andel kristalldefekter i sig
  - Även amorfa ämnen kan ha defekter, men att definiera sådana är en smula komplicerat
    - Men t.ex. i amorft  $\text{SiO}_2$  är en O-atom med bara en Si-granne en defekt i strukturen för att den kemiska bindningsomgivning är 'inkorrekt'
- "Crystals are like people – it is the defects in them that make them interesting"



# Klassifikation av defekter

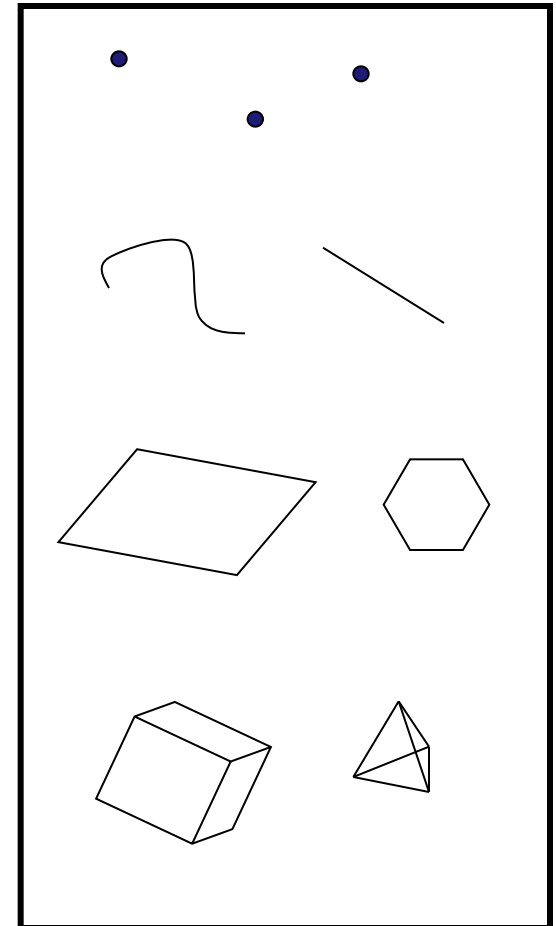
■ Defekter kan klassificeras enkelt enligt deras dimensionalitet:

■ 0D: punktdefekter

■ 1D: linjedefekter, "dislokationer"

■ 2D: planära defekter, areadefekter  
- Också ytor: en yta är en defekt!

■ 3D: volymdefekter  
- Hålrum, inklusioner, ...



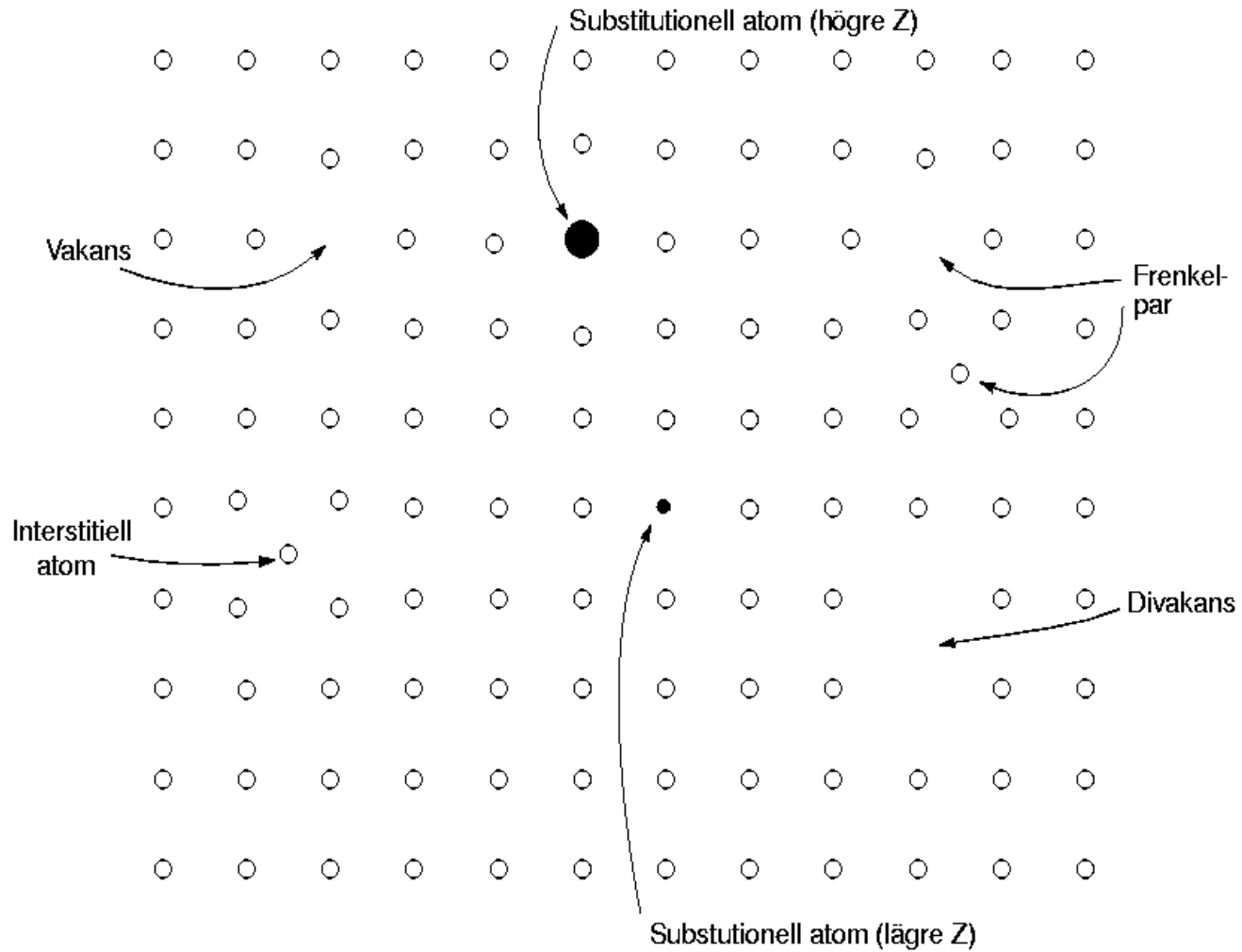


## Klassifikation av defekter

- Detta kapitel behandlar främst punktdefekter – dislokationer tas upp senare
- Vad som är gränsen i storlek för en 0-dimensionell defekt är inte uppenbart eller väldefinierat
  - Men i allmänhet anses defekter med bara en eller några få atomer som inte är på perfekta platser vara punktdefekter
- Ett annat sätt att klassificera defekter är enligt vilken atomtyp de har.
  - Defekter som inte har några andra grundämnen i sig kallas ***intrinsiska*** defekter
  - Defekter som innehåller orenhets-atomer kan kallas t.ex. ***extrinsiska*** eller helt enkelt ***orenhetsdefekter***.



# Punktdefekt-typer i rena grundämnen

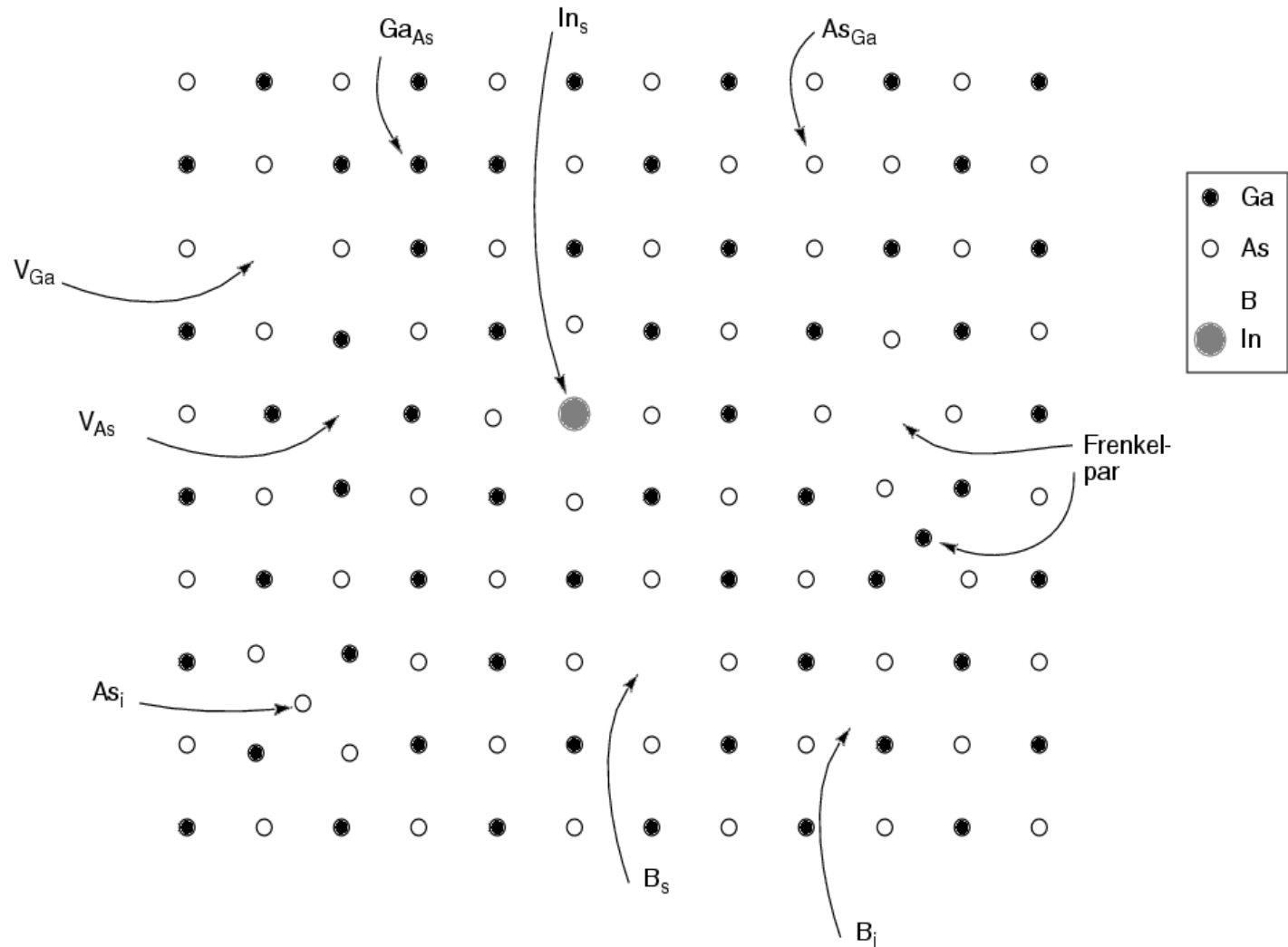




## Slut

- Resten av detta stycke hör inte till kursen 2014, utan behandlas på kursen Strålningskador under period IV

# Punktdefekttyper i föreningar (GaAs som exempel)





## Defektnotation

- Den förra bilden innehöll en del notation för defekter:
- V för vakans
  - Underindex för vilken atomtyps plats som är tom:  $V_{\text{Ga}}$ ,  $V_{\text{As}}$
  - $V_2$  för divakans,  $V_3$  för trivakans mm.
- I för intersititiell defekt i allmänhet
- $\text{As}_i$  för As på interstitiell plats osv.
- $\text{In}_s$  för In på substitutionell defektplats
- $\text{B}_i$  för B på interstitiell plats
- $\text{As}_{\text{Ga}}$  för As-atom på Ga-plats: motplatsdefekt, ”antisite”

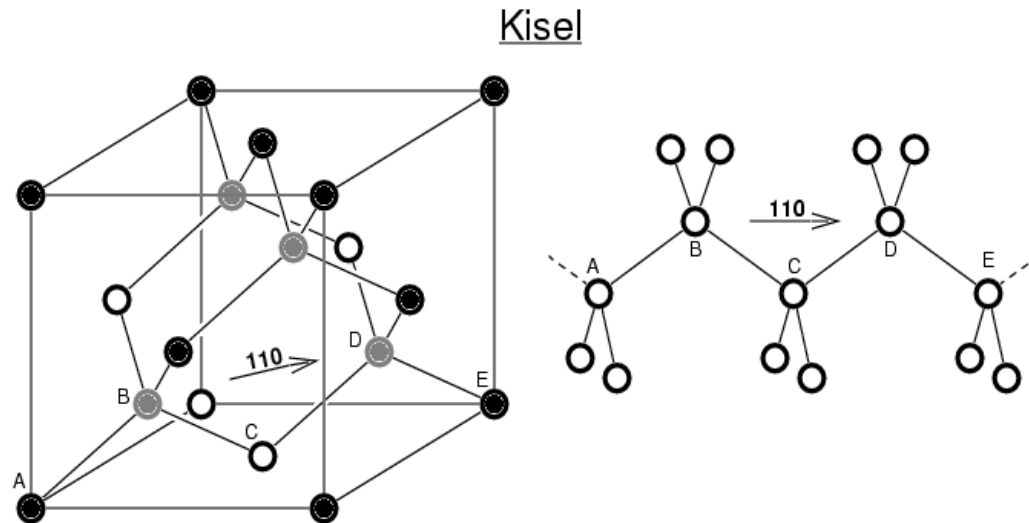
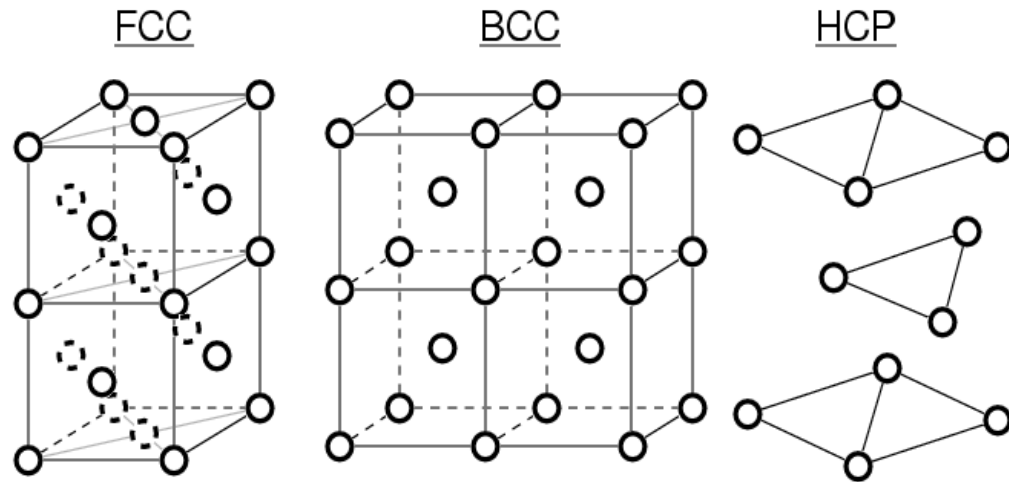




## Exempel på intrinsiska defekters struktur

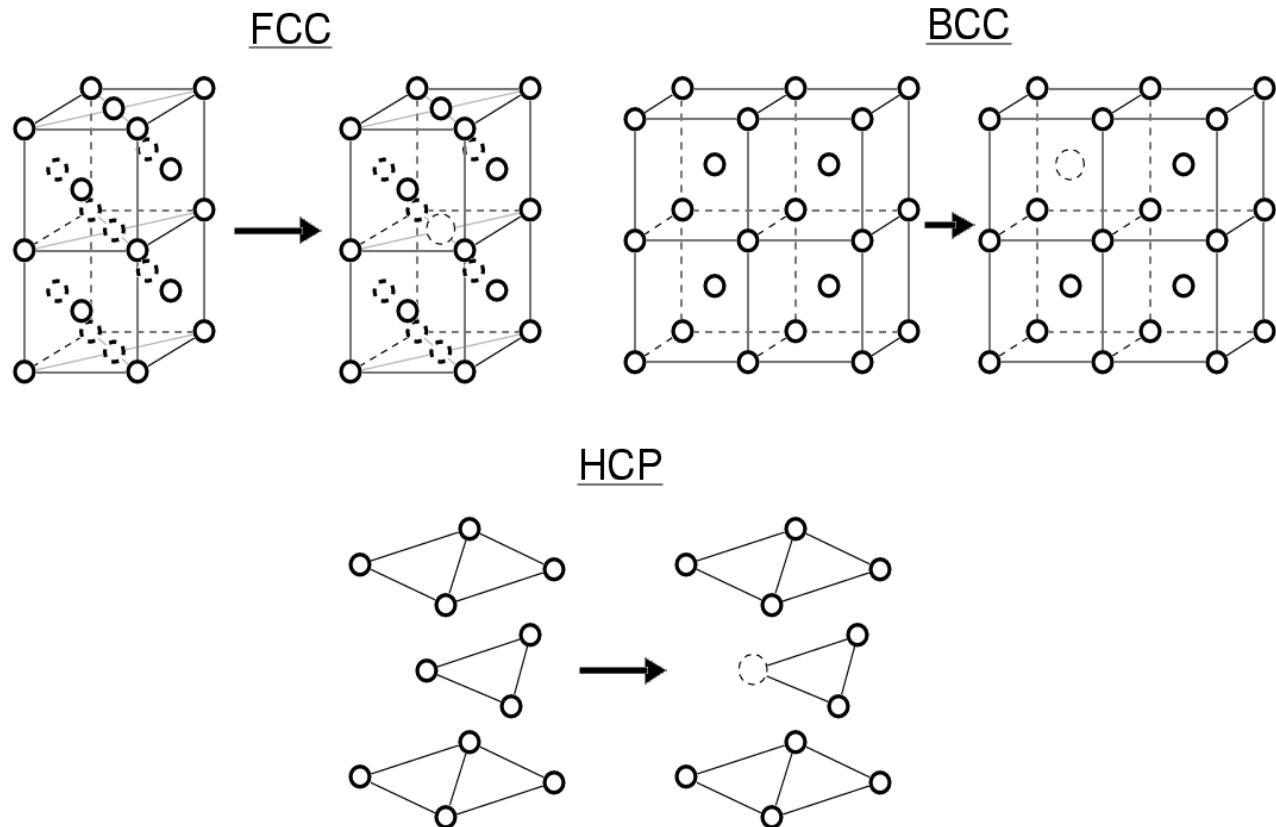
- Den exakta strukturen för t.o.m. enkla punktdefekter är inte nödvändigtvis så enkel som vad som visades i de schematiska bilderna ovan.
  - I själva verket är den exakta strukturen inte ens känd i alltför många material, trots att defekternas egenskaper är av stor betydelse.
- Här visas strukturen för några av de bäst kända och viktigaste intrinsiska punktdefekterna i metaller och kisel (diamantstruktur)

# Referens: de perfekta gittrenas struktur



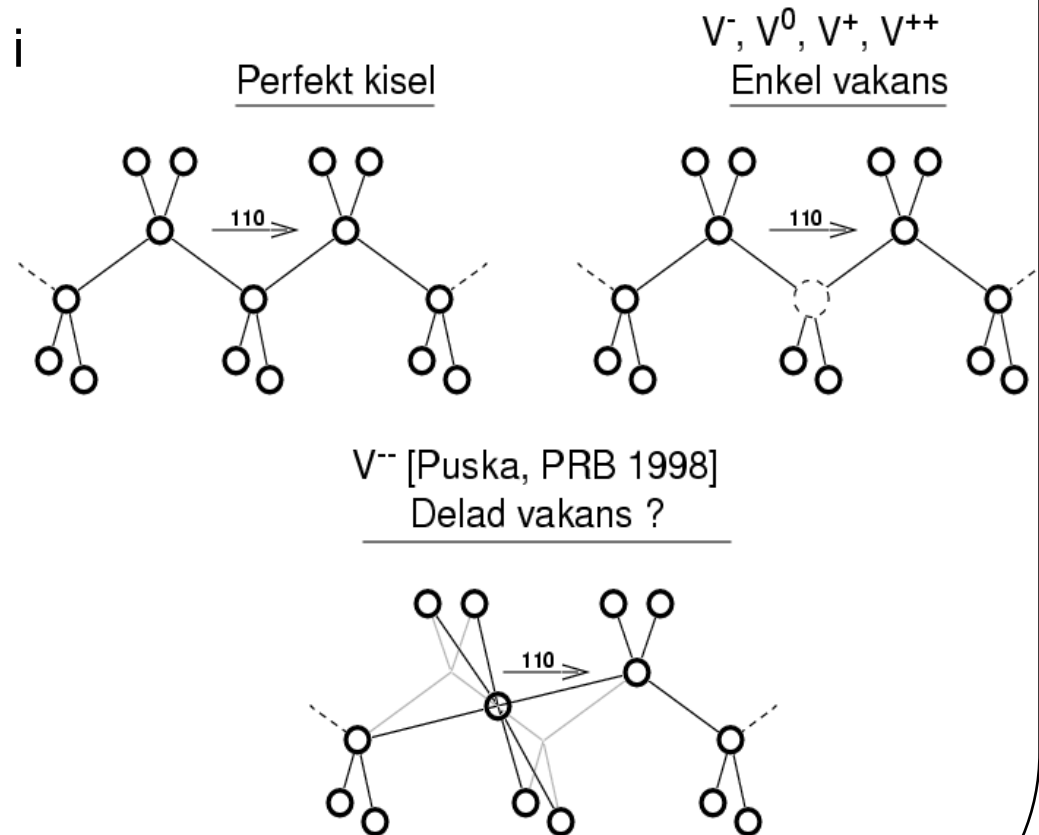
# Vakanser i metaller

- Monovakanser i metaller har nästan utan undantag en enkel struktur: de är faktiskt helt enkelt tomma gitterplatser:



# Vakanser i kisel

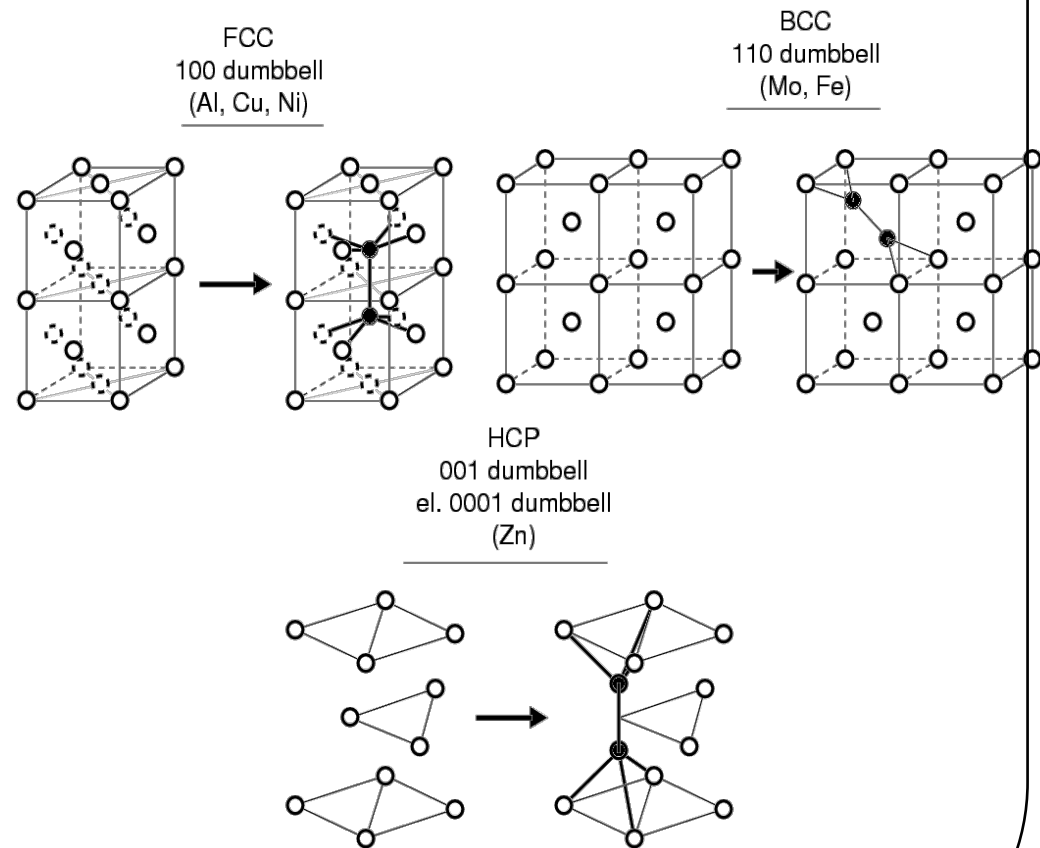
- Trots att Si i sig är ickejoniskt, kan defekter i Si ha elektrisk laddning
- Redan den enkla vakansen kan ha 5 olika laddningstillstånd:
  - -2, -1, 0, +1, +2
- De flesta av dessa har strukturen av en tom atomplats
- Men  $V^-$  har teoretiskt förutspåtts ha en delad ("split") struktur, se bilden



# Interstitiella atomer i metaller

- Intrinsiska interstitiella atomers struktur är mer komplicerad än i den schematiska bilden ovan

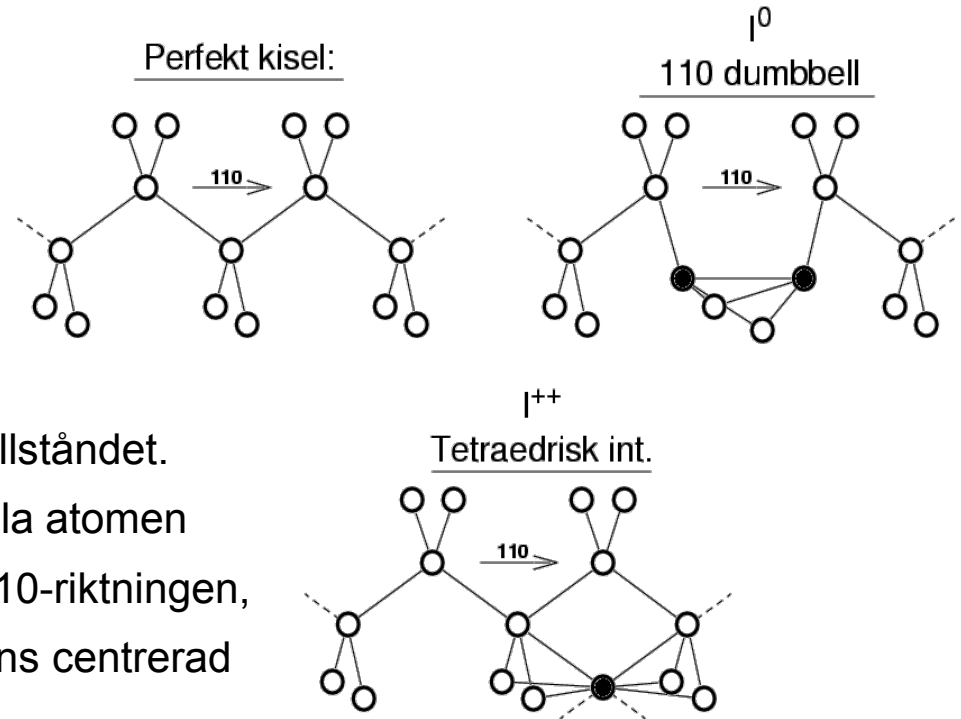
- Ofta är interstitialen en s.k. delad interstitial där 2 atomer delar på samma plats
  - ”split interstitial”
  - ”dumbbell interstitial”



# Interstitiella atomer i kisel

■ I kisel blir livet än en gång invecklat.

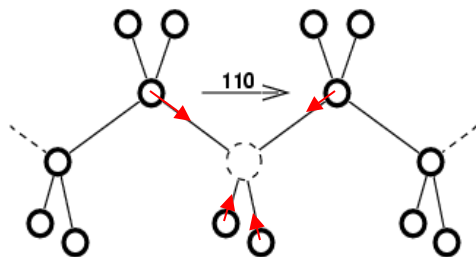
- Den interstitiella atomen har (åtminstone) två olika strukturer beroende på laddningstillståndet.
- Den oladdade interstitiella atomen har en delad struktur i 110-riktningen, men strukturen är inte ens centrerad på gitterplatsen.
- Den dubbelt positivt laddade interstitiella atomen har en högsymmetrisk tetraedrisk struktur som ligger mitt emellan atomplatser. Den interstitiella atomen har hela 8 bindningar (!)



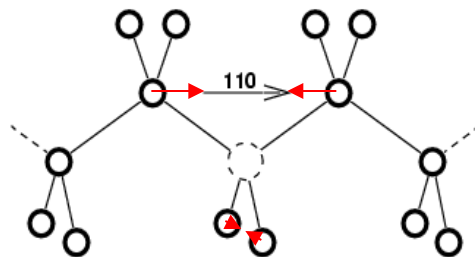
## Rekonstruerade defekter: vakansen i Si

- Samma punktdefekt kan ha flera olika former beroende på hur atomerna i omgivningen reorganiseras
  - Man talar om '**defektrekonstruktioner**'
  - T.ex. de 4 grannarna kring den enskilda vakansen i kisel kan rekonstrueras på åtminstone 3 olika sätt:
    - Beroende på laddningstillstånd och dopningsgrad

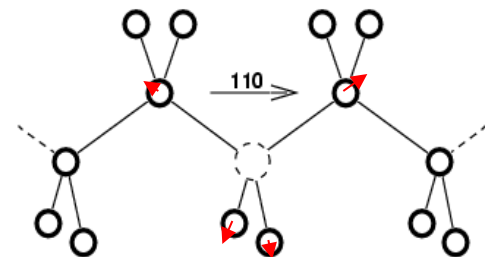
Symmetriskt inåt



Parvis inåt mot varandra



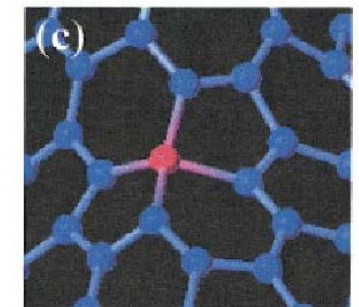
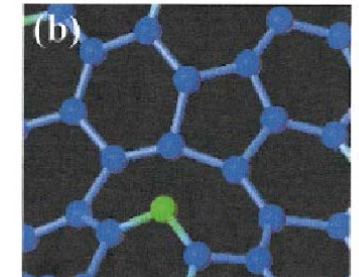
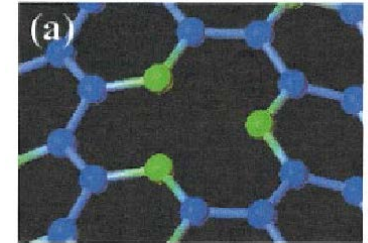
Symmetriskt utåt(!)



- Inåt-rekonstruktionen kan vara  $\sim 10\%$  av bindningslängden, utåt-rekonstruktionen mindre

# Rekonstruerade defekter: vakansen i grafit

- Ett annat exempel är vakansen i grafit och nanotuber
  - Den uppenbara strukturen skulle vara den som erhålls med att ta bort en atom och lämna en tom plats kvar (a)
    - Denna har 3 osaturerade bindningar
  - Men det finns två andra möjligheter:
    - En rekonstruktion där 2 osaturerade bindningar möts, och en atom kommer ut ur planet (b)
    - En rekonstruktion där alla osaturerade bindningar möts vid en atom i mitten (c)
      - Inga osaturerade bindningar, men hög spänning i gittret
  - Det visar sig att (b) är grundtillståndet (åtminstone i nanotuber)!

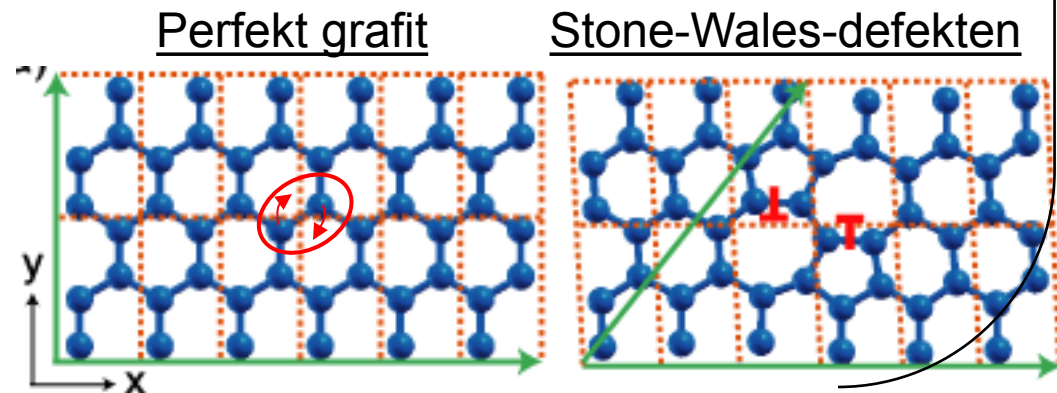
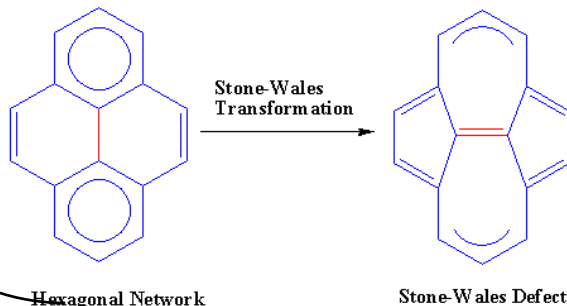


[P.M. Ajayan *et al.*,  
Phys. Rev. Lett. 81  
(1998) 1437].



# Topologiska defekter

- En annan klass av punktdefekter är de **topologiska defekterna**
- Med dessa avses defekter där det totala antalet atomer är samma som normalt, men där bindningsomgivningen avviker från det normala
- Enkelt exempel: s.k. Stone-Wales-defekten i grafit eller nanotuber
  - Istället för bara 6-atomers ringar 2 st. 5-atomers och 2 st. 7-atomers ringar





## Enkla punktdefekters termodynamik

- Betrakta en kristall med  $n$  vakanser och  $N$  atomer vid jämvikt med sin omgivning vid något tryck  $P$  och temperatur  $T$
- Man kan beräkna deras antal genom att använda Gibbs fria energi

$$G = U - TS + PV$$

- Volymen av kristallen kommer helt enkelt nu att vara  $V = (N + n)\Omega$ , där  $\Omega$  är volymen per atom
- Den fria energin i kristallen är  $F_0(n) = U - TS$ 
  - Nu innehåller entropin  $S$  en term  $S_0$  som är entropin utan defekter, samt vakansernas **konfigurationella entropi**  $S_c$  som berättar på hur många olika sätt  $n$  vakanser kan arrangeras bland de  $N+n$  atomplatserna
  - Vi antar att antalet vakanser  $n \ll N$  så deras entropi kan antas vara oberoende av vakansernas konfiguration, och bara bero på deras antal.

## Enkla punktdefekters termodynamik

- Antalet sätt att arrangera atomerna är

$$\binom{N+n}{n} = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

- Ur definitionen på entropi [jfr. Mandl] får vi den konfigurationella entropin  $S_c$  och därmed fria energin  $G$ :

$$S^c = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

$$G = F_0 - TS^c + P(N+n)\Omega$$

- Genom att använda Stirlings ekvation  $\ln X! \approx X \ln X - X$  fås

$$\begin{aligned} S^c &= k_B(\ln(N+n)! - \ln N! - \ln n!) \\ &= k_B((N+n) \ln(N+n) - N - n - N \ln N + N - n \ln n + n) \\ &= k_B((N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n) \end{aligned}$$

## Enkla punktdefekters termodynamik

- För att minimera funktionen  $G(n)$  söker vi punkten där  $\partial G / \partial n = 0$ . Nu är

$$\frac{\partial S^c}{\partial n} = k_B(\ln(N + n) + 1 - \ln n - 1) = k_B \ln \frac{N + n}{n} \approx k_B \ln \frac{N}{n}$$

då  $n \ll N$  och alltså

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial F_0}{\partial n} + P\Omega - k_B T \ln \frac{N}{n}$$

- För  $\partial F_0 / \partial n$  kan vi göra en Taylor-approximation då  $n \ll N$ :

$$\frac{\partial F_0}{\partial n} = \left. \frac{\partial F_0}{\partial n} \right|_{n=0} = \varepsilon$$

där nu  $\varepsilon$  är oberoende av  $n$  (detta säger alltså väsentligen att defektenergin är samma för alla vakanser, vilket är mycket naturligt).

- $\varepsilon$  kallas defektens formationsenergi och betecknas ofta  $E^f$

## Enkla punktdefekters termodynamik

- Genom att använd  $\partial G/\partial n = 0$  fås nu alltså

$$0 = \varepsilon + P\Omega - k_B T \ln \frac{N}{n}$$

varur man kan lösa  $n$  och får

$$n = N e^{-(\varepsilon + P\Omega)/k_B T}$$

som alltså ger defektkoncentrationen i gittret  $c = n/N$ .

- Utöver den konfigurationella entropin kan en defekt också ha en inre entropi  $S^f$  som kommer t.ex. från hur defekten förändrar de vibrationella tillståndena i gittret [Peterson, J. Nucl. Mater. 69 (1978) 3]. Den kan inte räknas enkelt i det allmänna fallet, men bör tas med i uttrycken. Därmed fås slutresultatet

$$c = g e^{S^f/k_B} e^{-(E^f + P\Omega)/k_B T}$$



## Enkla punktdefekters termodynamik

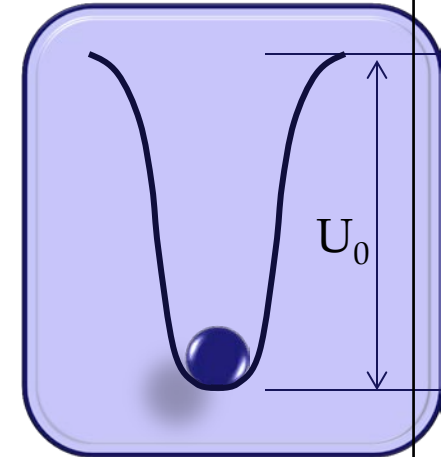
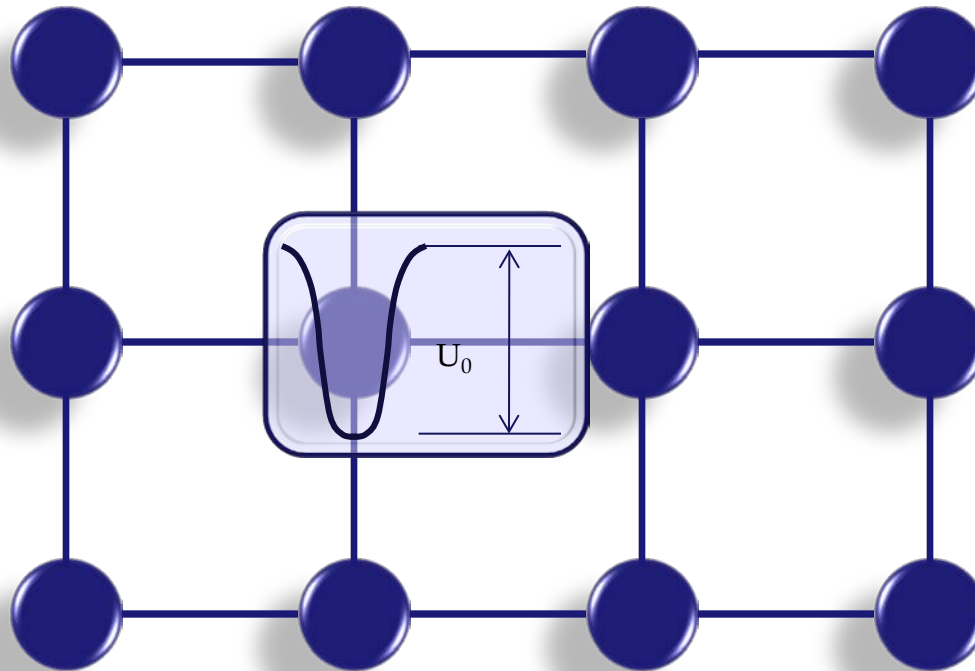
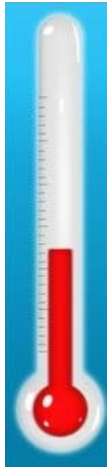
- Uttrycket

$$c = g e^{S^f/k} e^{-(E^f + P\Omega)/k_B T}$$

ger alltså koncentrationen av vakanser i gittret.  $g$  är en geometrisk faktor som betecknar på hur många olika sätt en defekt kan arrangeras vid sin gitterplats. För vakanser i enkla metaller är  $g$  helt enkelt = 1.

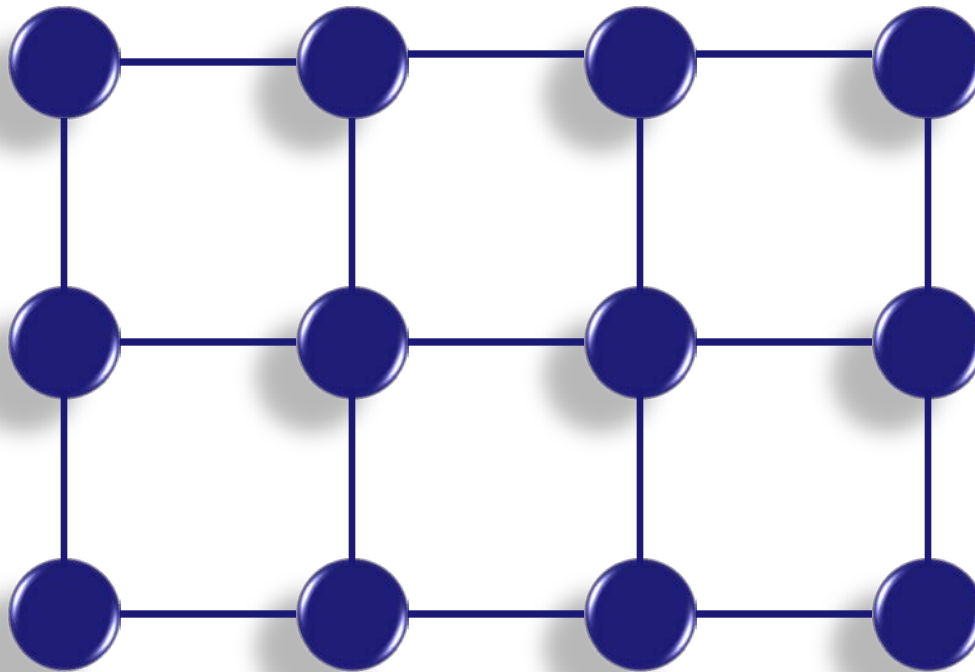
- $E^f$  kallas som sagt defektens formationsenergi och  $S^f$  analogt med detta dess formationsentropi. Detta  $E^f$  är alltså helt enkelt energiskillnaden som går åt till att skapa en defekt i gittret.

## Perfect 2D metal lattice



↪ In a perfect metal crystal the atoms occupy strictly defined positions in a lattice according to interatomic interactions potential.

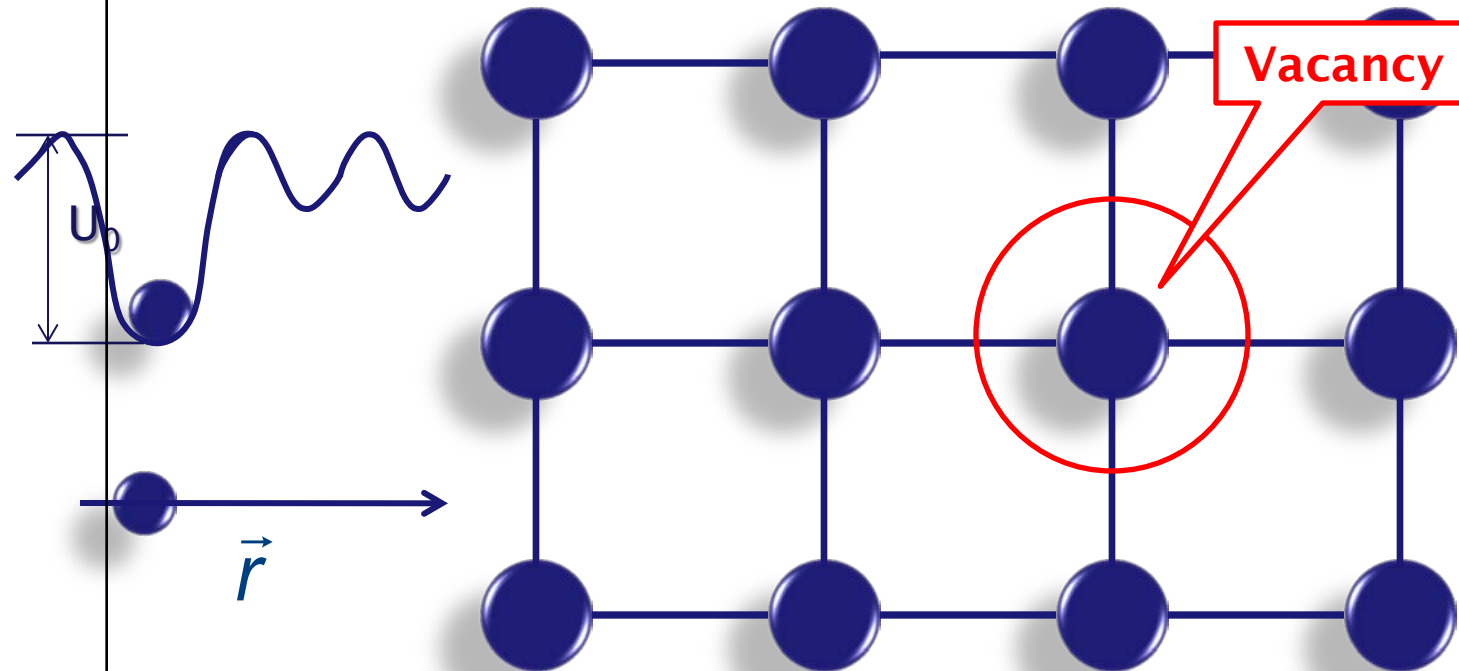
## Formation of a single vacancy



↗ Vacancies are intrinsic point defects which are always present in a crystal structure ...



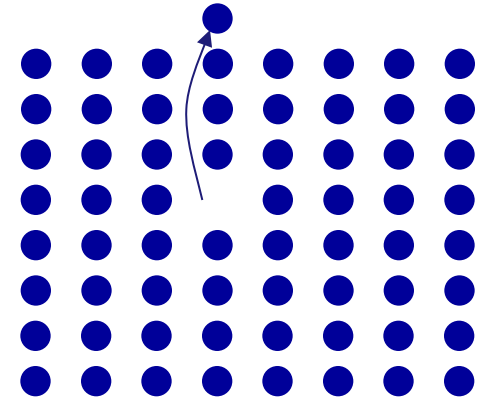
## Formation of a single vacancy



↗ Vacancies are elementary point defects which are always present in a crystal structure if the temperature of a crystal  $T > 0$  K.

## Vakansformationsenergin

- I ett *monatomärt* system kan formationsenergin i princip beräknas med följande betraktelse.
- Vi tänker oss att vi skapar en vakans genom att ta ut en atom ur systemet och placerar den i en "termodynamisk reservoar" på ytan
  - Vid ytan kommer den att ha samma potentialenergi som en normal gitteratom:  $U_{pot}$ 
    - Ytenergin behöver inte beaktas för vi rör oss i det termodynamiska området där  $n \gg 1$



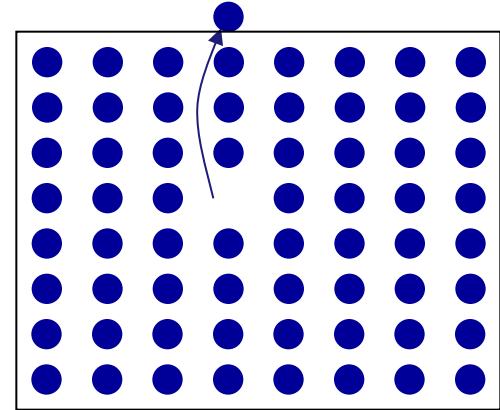
# Vakansformationsenergin

- Energiförändringen i systemet =  
formationsenergin  $E^f$  är nu

$$E^f = U_{\text{system-med-vakans}} + U_{\text{pot, extra atom}} - U_{\text{system-utan-vakans}}$$

där "system" avser det ursprungliga systemet

som är omgiven med en rektangel (alltså utan den förflyttade atomen på ytan)



- För interstitiella atomer ger motsvarande argument

$$E^f = U_{\text{system-med-interstitial}} - U_{\text{pot, atom som saknas}} - U_{\text{system-utan-interstitial}}$$

- Teckenkonventionen är den att alla  $U$  är potentialenergier  $< 0$
- För föreningar blir detta mer komplicerat, för då måste man som referensvärde använda potentialenergin i det rena grundämnets grundtillstånd (t.ex. för en As-vakans i GaAs är referensvärdet energin för en atom i rent As).

# Uppskattning av formationsenergin

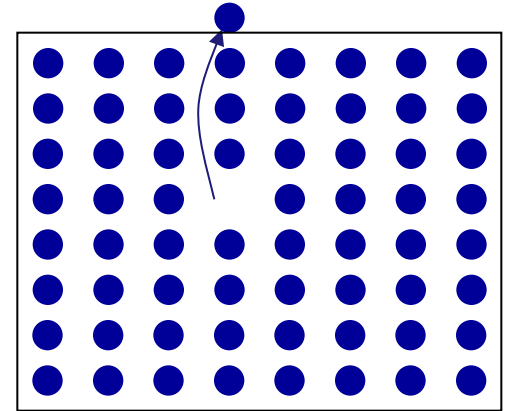
- Vi uppskattar nu magnituden av denna med ett enkelt "bond-counting"-argument

- Typiska metaller och halvledare har en kohesionsenergi av  $\sim 3$  eV
- Tätpackade metaller har 12 närmaste grannar
- Betrakta en kristall med  $N$  atomer och kohesionsenergi  $U_{pot}$
- Om man bara tänker sig att man tar bort atomen och inget annat sker, får man

$$E^f = (N - 1)U_{pot} + U_{pot} - NU_{pot} = 0$$

- Men dessutom förlorar ju vakansens 12 grannar en bindning. Bindningens energi/atom är  $-U_{pot}/12$  för att 12 bindningar ger den normala kohesionsenergin för en atom
- Alltså ändras vakanssystemets energi dessutom med  $-12*U_{pot}/12$  så:

$$E^f = -12U_{pot} / 12 + (N - 1)U_{pot} + U_{pot} - NU_{pot} = -U_{pot}$$





## Uppskattning av formationsenergin

- Detta resultat bör modifieras dock av det att om en bindning hos en atom försvinner, förstärks de övriga bindningarna i allmänhet något
  - Alltså förlorar grannarna mindre än  $U_{pot}/12$  i potentialenergi
  - Dessutom kan atomerna relaxeras inåt mot vakansen, vilket också minskar på energiförlusten
  - Alltså är uppskattningen  $E^f = -U_{pot}$  en övre gräns, och slutresultatet är
$$E^f \leq -U_{pot}$$
- Notera tecknen:  $U_{pot} < 0$ ,  $E^f > 0$ 
  - ( $E^f < 0$  skulle innebära att det är energetiskt fördelaktigt att forma vakanser, vilket inte är rimligt i normala stabila system)
- För typiska potentialenergier  $U_{pot} \sim -3$  eV kan vi alltså göra storleksordnings-uppskattningen  $E_v^f \sim 1$  eV



## Trycktermen

- Låt oss nu betrakta den tryckberoende termen. Vid normala tryck, säg av storleksordningen kbar och mindre, kan vi lätt uppskatta termens storlek:

$$1 \text{ kbar} = 10^8 \text{ Pa} = 10^8 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} = 6 \times 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^3}$$

- För en typisk atomvolym  $10 \text{ \AA}^3$  fås nu  $P = 6 \text{ meV}$ .
- Men ovan uppskattade vi att defekters formationsenergies  $E^f$  är av storleksordningen  $1 \text{ eV}$
- Alltså kommer den tryck-beroende termen  $P\Omega$  att vara försvinnande liten i de allra flesta fall!
  - Först vid tryck  $\sim 0.1 \text{ Mbar}$  blir de betydelsefulla



## Formationsenergin i olika former

- Då trycktermen kan negligeras, och då för vakanser  $g=1$ , kan vi skriva helt enkelt

$$c = e^{S^f/k} e^{-E_v^f/k_B T}$$

- För interstitiella atomer kan man på liknande sätt härleda

$$c_i = g e^{S_i^f/k} e^{-E_i^f/k_B T}$$

samt för Frenkelpar

$$c_{FP} = g_i^{1/2} e^{(S_i^f + S_v^f)/2k} e^{-(E_i^f + E_v^f)/2kT}$$

(faktorn 2 kommer av att man i härledningen tar en produkt av antalet vakanser och interstitialer)

## Typiska värden

### ■ För vakanser är uppmätta värden i metaller

■  $E_v^f \sim 1 \text{ eV}$  samt  $S_v^f \sim 2 k_B$

■ Notera att i motsvarande härledning i många läroböcker ignorerar man ofta helt termen  $S_v^f$ . Då gör man alltså ett fel på ungefär  $e^2 \sim 10$

### ■ För interstitialer är uppmätta värden i metaller

■  $E_i^f \sim 3\text{-}5 \text{ eV}$  .  $S_i^f$  är inte väletablerat, men färskta resultat tyder på  $\sim 10 k_B$

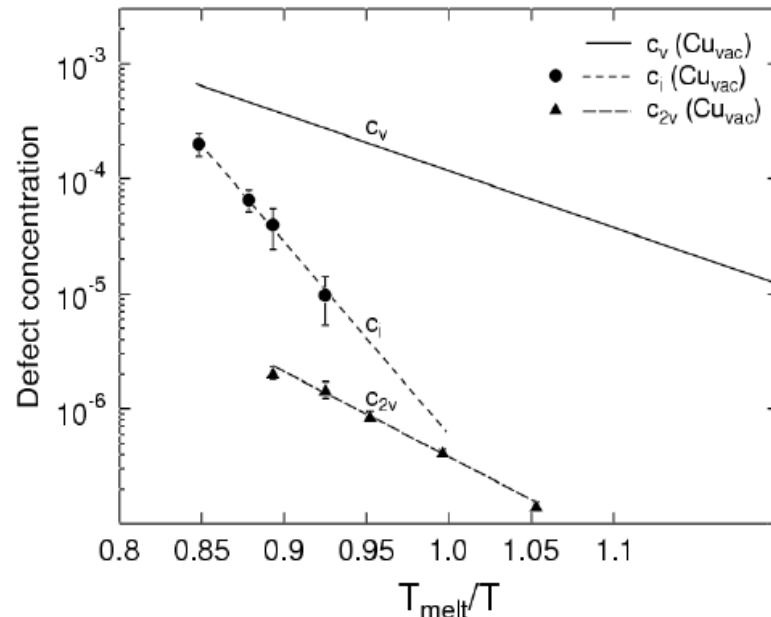
Metall	$E_v^f$	$E_i^f$
Al	0.66	3.2
Cu	1.31	2.2
Pt	1.43	3.5
Mo	1.30	
Zn	0.45	

[Erhart, Physics of Radiation Effects in Crystals; Schilling, J. Nucl. Mater 69 (1978) 465]



## Typiska värden

- Vakansernas formationsenergi är den lägsta av alla defekter i vanliga transitionsmetaller, så de dominerar vid normala temperaturer
  - Kring smältpunkten kan divakansen och interstitialen bli betydelsefull
  - Exempel: Cu (experiment och simulering)



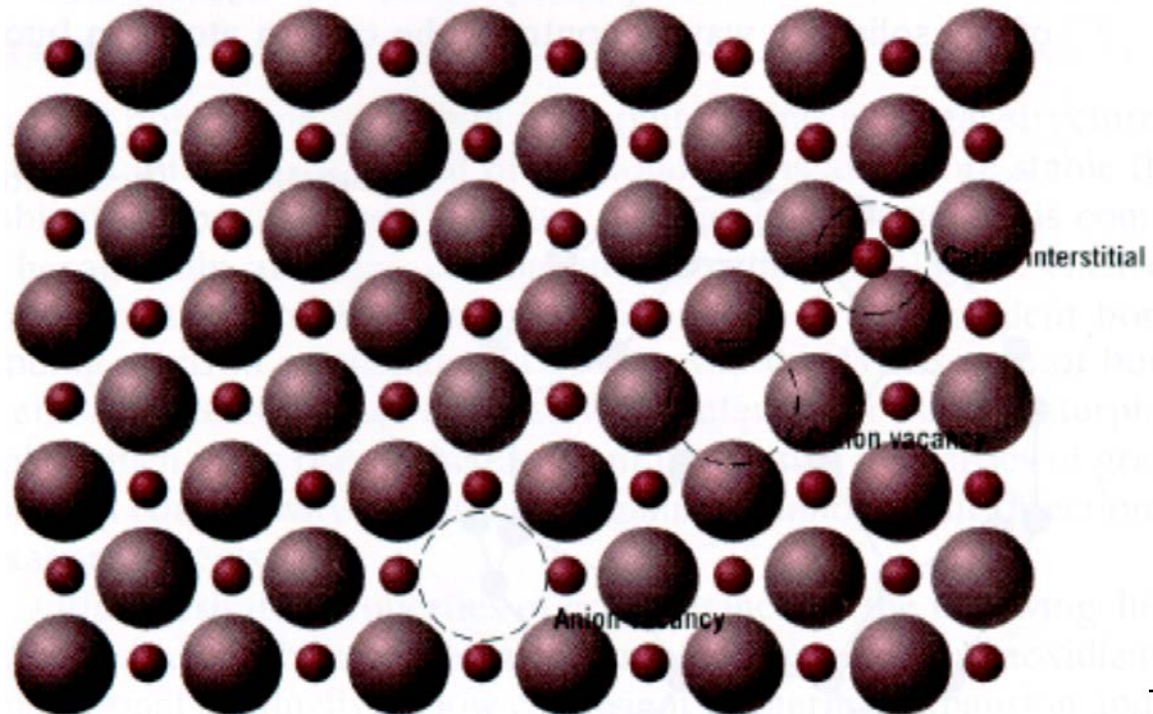


## 3.6.2. Defekter i jonkristaller

- I princip kan alla typer av defekter som diskuterades ovan existera också i jonkristaller
- Men jonisiteten lägger till några tilläggs villkor för vilka defekter som är energetiskt vettiga
  - Defekterna måste vara laddningsneutrala!
  - Anjonerna är mycket större än katjonerna -> anjon-interstitialer är osannolika (åtminstone i tätpackade joniska material)

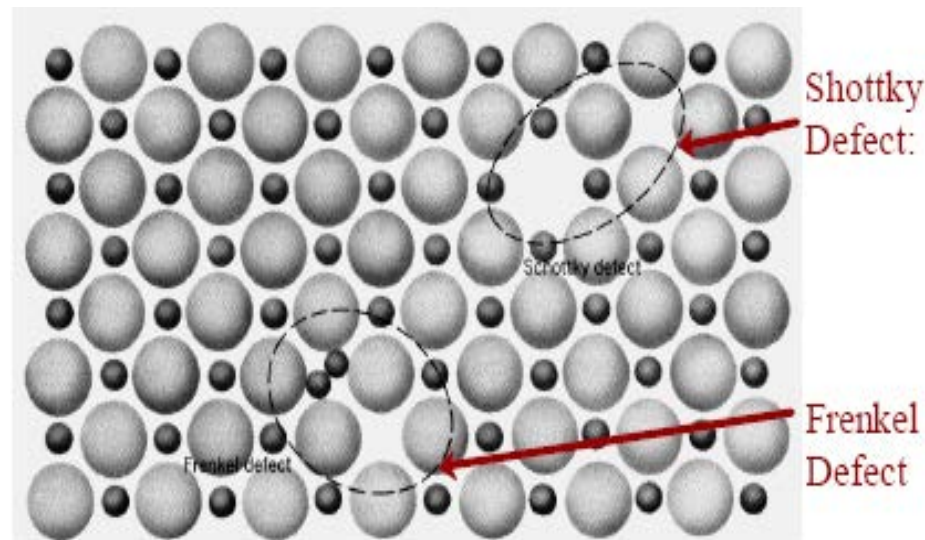
# Enkla punktdefekter

- De enkla enskilda punktdefekterna är alltså
  - Anjonvakans
  - Katjonvakans
  - Katjoninterstitial



## Laddningsneutralitet

- Men för att åstadkomma laddningsneutralitet måste man gruppera dessa på något lämpligt sätt
- Uppenbara exempel:
  - Frenkelpar av katjonvakans och –interstitial
  - **Schottky-defekt:** par av vakanser!
    - Notera: i grundämnen avser Schottky-defekt enskild vakans!



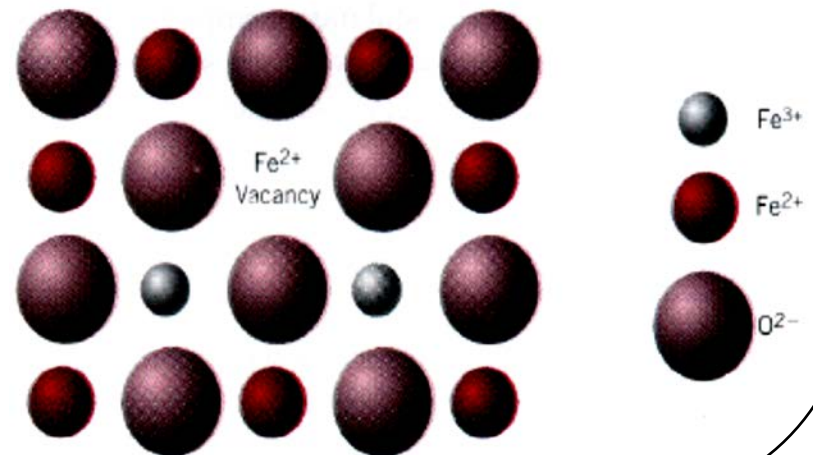


## Stökiometri

- Alla defekter som bevarar det relativa antalet katjoner och anjoner, bevarar alltså laddningsneutralitet
- Samtidigt bevarar de också **stökiometrin**, alltså K:A förhållandet 1:1
  - T.ex. Schottky- och Frenkel-defekten bevarar uppenbart stökiometrin
- Men det finns defekttyper som leder till **ickestökiometriska** föreningar trots att laddningsneutraliteten bevaras
  - Detta är möjligt om någondera grundämnet kan ha två olika laddningstillstånd

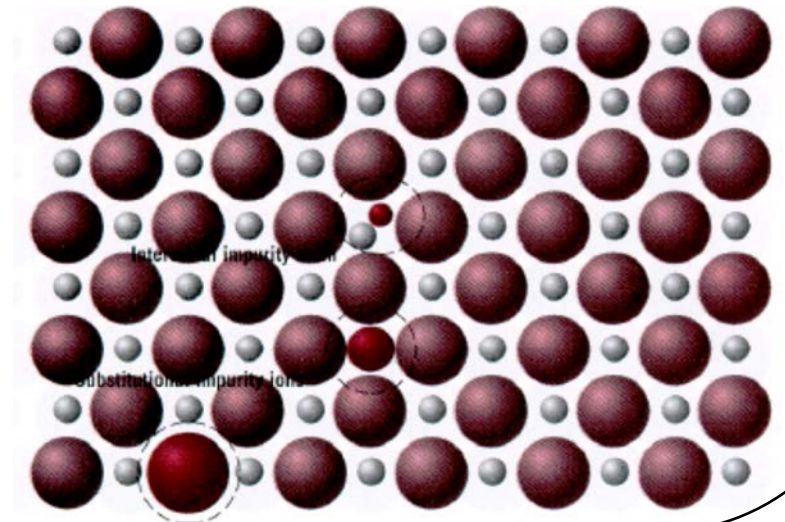
## Ickestökiometriska föreningar: FeO

- Ett exempel är FeO:
  - Fe kan ha två laddningstillstånd  $\text{Fe}^{2+}$  och  $\text{Fe}^{3+}$
  - I normal stökiometrisk FeO har O laddningen  $2-$  och därmed Fe laddningen  $2+$
  - Men ifall två stycken  $\text{Fe}^{3+}$  finns nära varandra, kan laddningsneutralitet bevaras genom att en  $\text{Fe}^{2+}$ -jon saknas!
  - Alltså  $V_{\text{Fe}}$  kan laddningsneutraliseras med två  $\text{Fe}^{3+}$
- Med dylika defekter blir dock föreningen Fe-fattig, ickestökiometrisk
- Detta är vanligt, och ofta betecknas FeO som  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  där  $0 < x \ll 1$



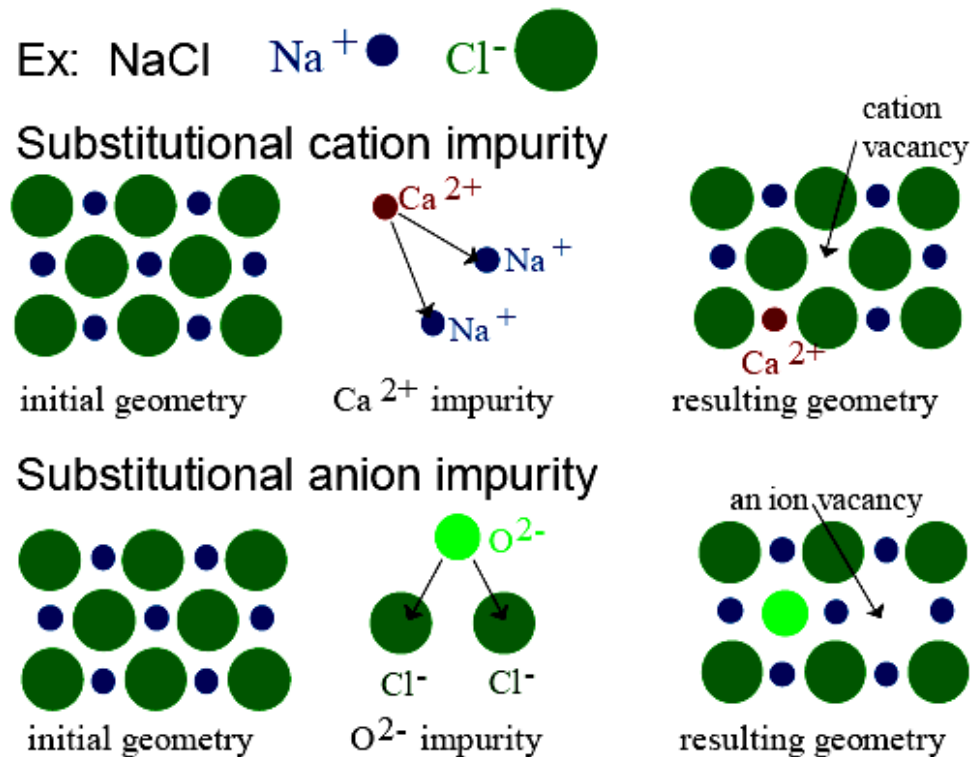
## Orenheter i keramer

- Orenheter kan i joniska material vara både på interstitiella och substitutionella platser
  - Men interstitiella atomer måste av nödvändighet ha relativt små jonradier jämfört med anjonerna för att rymmas
  - Substitutionella atomer är på platser som har samma laddningstillstånd som de själv (annars blir lokala laddningen mycket stor)
- Orenheter med samma laddningsstillstånd och ungefär samma storlek som gitteratomerna kan givetvis lätt ersätta dem



# Orenheter i keramer

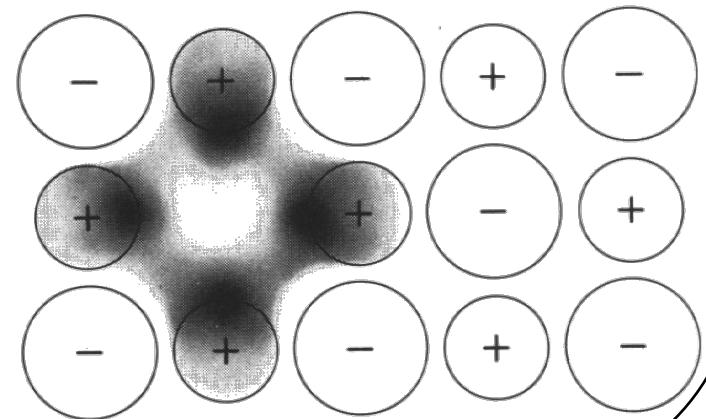
- Ex: NaCl med  $\text{Ca}^{2+}$  och  $\text{O}^{2-}$  - orenheter:
  - För att åstadkomma laddningsneutralitet krävs ytterligare defekter för varje orenhet





## Elektron och hål som laddningsneutraliserare

- Men det finns också ett helt annat sätt att skapa laddningsneutralitet än genom att kombinera atomer på lämpligt sätt
- Istället kan enskilda elektroner eller hål bindas vid defekten
  - Hål = avsaknad av en lokaliserad elektron, positiv 'pseudopartikel' – mer om dem senare under kursen
- Exempel: en anjonvakans kan stabiliseras med att ha en extra elektron spridd kring den
  - Man kan tänka sig att den är bunden till de positivt laddade jonerna och därmed lokaliserad



## Notation för defekterna

- Alla de ovan beskrivna objekten kan betecknas med s.k. Kroger-Vink-notation
  - Samma grundide som den som presenterades tidigare, men bredare och laddningstillstånd med
- Perfekt gitter kan betecknas med 0

**Table 1.19 Summary of Kroger–Vink Notation**

The Notation...	Represents a(n)...
V	Lattice vacancy
h	Free hole
e	Free electron
M (e.g., Ca, Al...)	Cation atom
X (e.g., O, Cl...)	Anion atom
<i>Subscripts</i>	
i	Interstitial lattice position
M	Cation lattice position
X	Anion lattice position
<i>Superscripts</i>	
•	Positive charge
'	Negative charge



## Defektreaktioner

- Med dessa kan man beteckna defektreaktioner liknande som kemiska reaktioner
- Alltså principiellt som



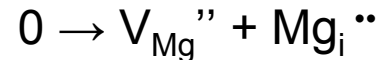


## Krav för defektreaktioner

- För att en defektreaktion i joniska material skall vara i balans skall den uppfylla flera krav:
  1. Platserna i reaktionen M och X skall vara i stökiometrisk proportion på båda sidorna av reaktionen
    - tex. för MgO skall M:X = 1:1 och för UO<sub>2</sub> skall M:X = 1:2
  2. Defektreaktioner som ändrar på antalet gitterplatser får inte förändra proportionen av platser
    - Underindexena visar vilka defekter påverkar platser: t.ex.  $V_M$ ,  $V_X$ ,  $M_M$  etc. gör det, medan  $e$ ,  $h$ ,  $M_i$ ,  $L_i$  mm. gör det inte.
  3. Massbalans måste uppfyllas: materia kan inte skapas ur intet...
  4. Totala laddningen måste bevaras
    - Oftast laddningsneutraliteten

## Exempel på notation för defektreaktioner

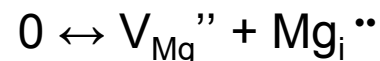
- T.ex. kan nu bildandet av ett Frenkel-par i MgO betecknas med Kroger-Vink notation som



- Motreaktionen, rekombination av defekterna till att återskapa perfekt gitter, är givetvis



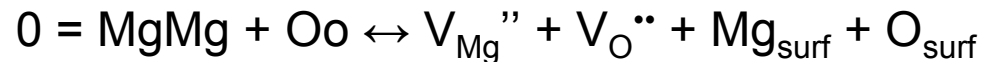
- För att reaktionen kan ske åt båda hållen, kan den sammanfattas som:



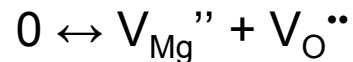
- Dessa uppfyller trivialt krav 3 & 4. För att se hur kraven 1 & 2 uppfylls kan man skriva dem i formen  $0 = \text{Mg}_{\text{Mg}} \leftrightarrow V_{\text{Mg}}'' + \text{Mg}_i''$

## Exempel på notation för defektreaktioner

- Mer komplicerat exempel: migration av ett MgO-par till ytan och vice versa:



- Men som tidigare konstaterats är ytatomer i den termodynamiska gränsen ekvivalenta med bulkatomer
  - Därmed kan reaktionen förenklat skrivas som





## Exempel

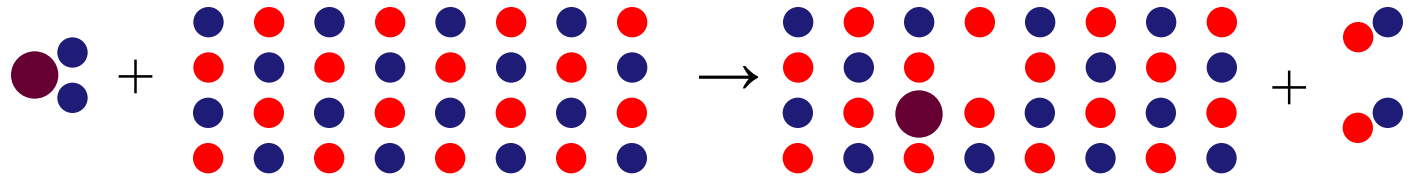
- Ett mer krävande exempel: placering av en  $\text{CaCl}_2$  molekyl i i ett KCl-gitter på substitutionella platser:



- Uppfyller detta kriterierna? Check:
  1. Platsproportion: 2 K-platser och 2Cl-platser på båda sidorna 😊
  2. Platsskapning: balansen är OK 😊
  3. Massbalans: 2 överlopps K och Cl avges som gas 😊
  4. Laddningsneutralitet:  $0 = \bullet + \prime$  😊
- Allt OK!

## Exempel

- Schematiskt kan detta illustreras som:

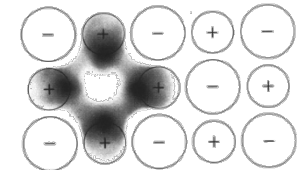


- Notera att då en Ca med valens +2 går in på en K-plats med valens +1, blir dess effektiva valens +1
- Vakansen är alltså egentligen neutral, men den är effektivt negativt laddad för att en K<sup>+</sup> saknas från dess plats



## Färgcentra

- En av orsakerna till att punktdefekter i joniska kristaller är så viktiga är deras optiska egenskaper
  - Många av dem påverkar helt enkelt kristallens färg
- Därmed är de också kända som **färgcentra**
- Det enklaste färgcentret är det s.k. F-centret
  - Namnet kommer från ordet för färg på tyska: *Farbe*
  - F-centra är helt enkelt en anjonvakans som fångat en elektron
- Exempel: F-centra i  $\text{CaF}_2$  gör den violett



[[http://www.minsocam.org/msa/collectors\\_corner/arc/color.htm](http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner/arc/color.htm)]



## Mera F-centra

- Det finns många variationer på F-centra:
  - $F_n$ -centra: flera F-centra bredvid varandra diagonalt
  - $F_n^+ / F_n^-$ -centra: betecknar laddningstillståndet
  - $F_A / F_B / F_C$  – centra: katjonorenheter A/B/C bredvid F-centret
- Exempel:  $(F_2^+)_A$  – centrum: två F-centra med en katjonorenhet, laddning +1

## Andra centra

- Andra centra i alkalihalider:
  - H-center:  $\text{Cl}^{2-}$  - jon på en gitterplats
  - V-center:  $\text{Cl}^{2-}$  - jon på två gitterplatser
- Hålcentra i kvarts:
  - En metallorenhet stabiliserar en elektron för lite på en syre: ett hål
  - Exempel:
    - $\text{Al}^{3+}$  - orenhet: rökkvarts, "smoky quartz"
    - $\text{Fe}^{3+}$  - orenhet: ametist



# Exempel på centras atomära struktur

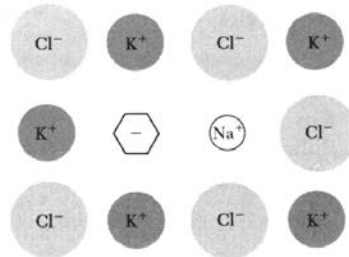


Figure 9 An  $F_A$  center in KCl: one of the six  $K^+$  ions which bind an  $F$  center is replaced by another alkali ion, here  $Na^+$ .

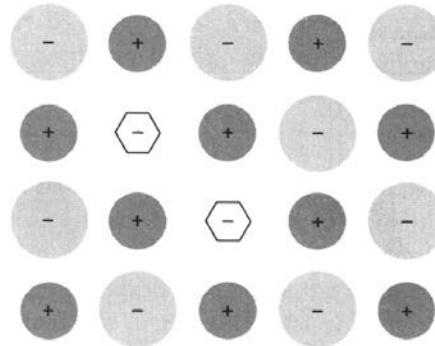


Figure 10 An  $M$  center consists of two adjacent  $F$  centers.

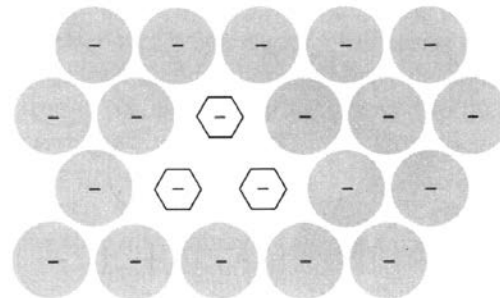
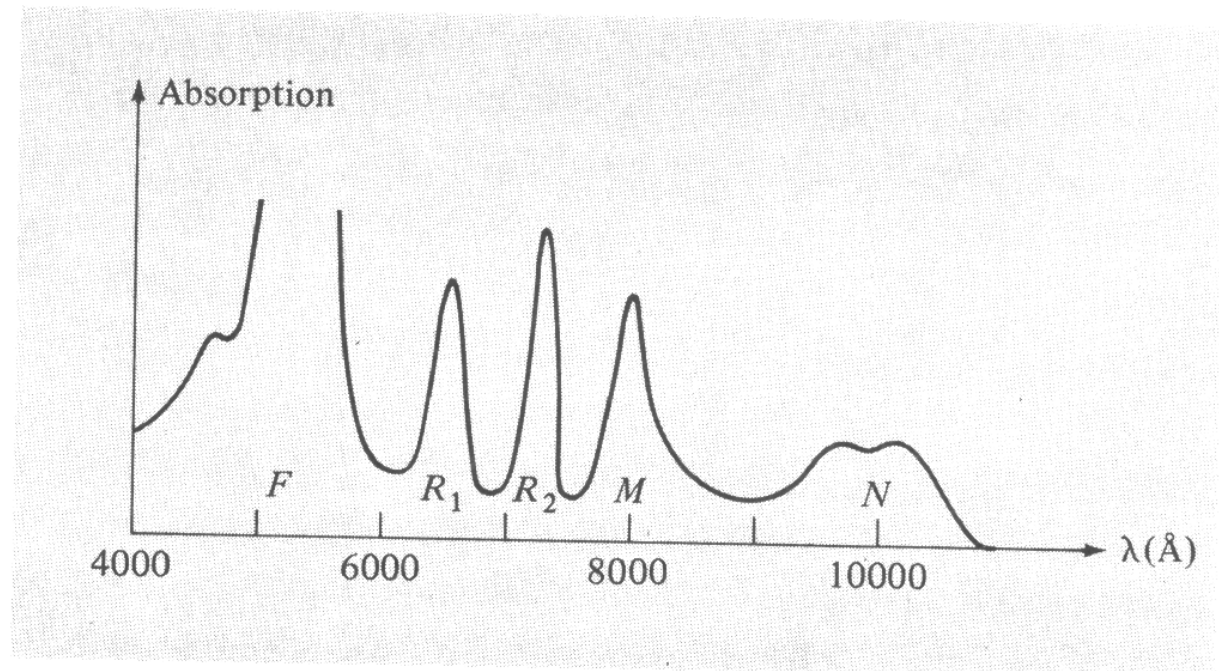


Figure 11 An  $R$  center consists of three adjacent  $F$  centers; that is, a group of three negative ion vacancies in a  $[111]$  plane of the NaCl structure, with three associated electrons.

## Effektet på absorbtionsspektret

- Olika centra har olika spektra, och tillsammans kommer de att ge ett absorptionsspektrum med flera olika pikar:



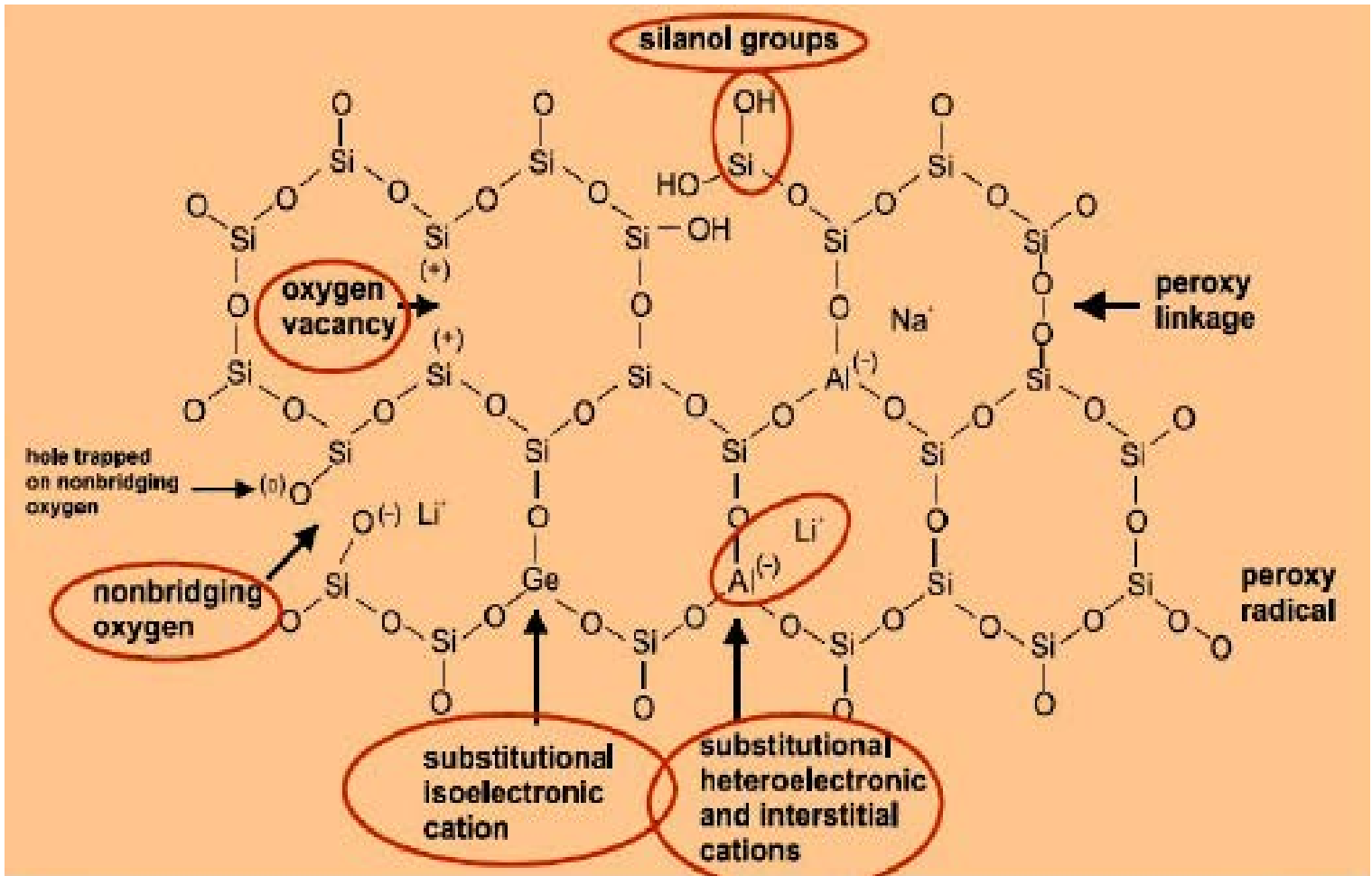


## Centra i kvarts

- En översikt av hur olika orenheter påverkar kvarts:

Materials Added (impurities)	Effect
Iron	Green
Barium	Brilliance
Soda Ash	Fogging
Manganese oxide	Violet or Blue
Cobalt oxide	Blue
Copper chloride	Red
Sulfur and iron oxide	Yellow to ruby amber
Neodymium oxide	Yellow sunglasses
Selenium	Ruby glass
Gold chloride and tin oxide	Ruby glass

# Defekter i kvarts





### 3.6.3. Icke-atomära defekter

- Det finns ytterligare en del pseudo-objekt i kristaller som gör att en kristall avviker från det normala, som dock inte involverar atomer på fel plats:
- **Polaroner** är extra elektroner i en jonkristall, som inte har samband med någon extra defekt i dem. Men de kommer att introducera en deformation av atomerna gittret, och denna deformation (som kan förstås som en polarisation) kommer att minska dess elektrostatiska energi
- En ännu mera subtil “defekt”-typ är helt enkelt en exciterad elektronnivå, som kan röra sig i en jonkristall. Dessa kallas **excitoner**.
- I metaller kan de fria elektronerna anses bilda ett elektronplasma. En excitationen (plasmaoskillation) i detta plasma kallas en **plasmon**.
  - Ytplasmoner är mycket viktiga för nanopartiklars optiska egenskaper