

Chaper 17.

Noncrystalline Solids

Amorphous solid, noncrystalline solid, disordered solid, glass, liquid

: not crystalline on any significant scale.

Diffraction Pattern.

결정 : sharp division

비결정 : no sharp division

liquid, glass ... 세네개의 diffused ring이 나타난다. 여기서 알수 있는 것은 radial distribution function 이다.

diffraction Pattern

$S_G = \sum f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j)$ basis 에서의 structure factor보다는 모든 시료에서의 summation

G 대신 $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ arbitrary $\Delta\vec{k}$ 필요.

$$\therefore S(\Delta k) = \sum_m f_m \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_m)$$

$$I = S^* S$$

$$= \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_n))$$

$$= \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(ikr_{mn} \cos \alpha)$$

K는 $\Delta\vec{k}$ 의 크기, $r_{mn} = |\vec{r}_m - \vec{r}_n|$

We take average the phase over a sphere

$$\begin{aligned} \langle \exp(ikr \cos \alpha) \rangle &= \frac{1}{4\pi} 2\pi \int_{-1}^1 d(\sin \alpha) \exp(ikr_{mn} \cos \alpha) \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^{ikr_{mn}} - e^{-ikr_{mn}}}{ikr_{mn}} = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin kr_{mn}}{kr_{mn}} \end{aligned}$$

Monatomic Amorphous Materials

$$f_m = f_n = f$$

$$I = f^2 \sum_m \sum_n \frac{\sin kr_{mn}}{kr_{mn}} = Nf^2 \left[1 + \frac{1}{N} \sum_{m \neq n} \frac{\sin kr_{mn}}{kr_{mn}} \right]$$

$$= Nf^2 \left[1 + \int_0^R dr \cdot 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} \right] \quad [R : \text{large}]$$

$$= Nf^2 \left[1 + \int_0^R dr \cdot \left[4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin kr}{kr} + 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin kr}{kr} \right] \right]$$

$\int_0^R 4\pi r \sin kr \cdot dr$: Unifrom distribution 에 의한 contribution take this = 0

forward angle 때 놓고 zero

Radial distribution function

$S(k) = \frac{I}{Nf^2}$ liquid의 structure factor라 정의하자.

$$S(\vec{k}) = 1 + \int_0^\infty dr \cdot 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \cdot \frac{\sin kr}{kr}$$

Radial distribution function $g(r)$

$$\rho(r) = g(r)\rho_0$$

$$= 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^\infty dr [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin kr}{kr}$$

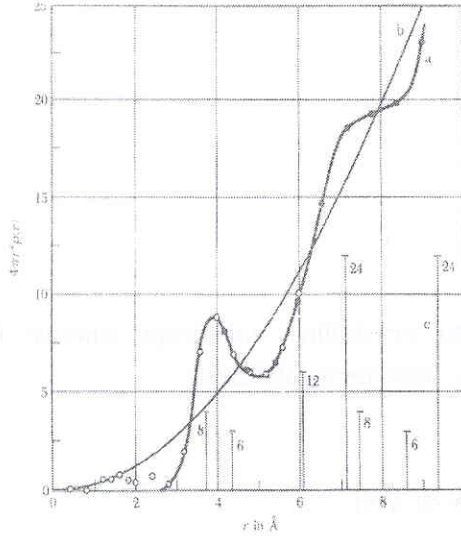
$$= 1 + \rho_0 \int d\vec{r} \cdot [g(r) - 1] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

Fourier Integral thm.

$$g(r) - 1 = \frac{1}{8\pi^3\rho_0} \int d\vec{k} [S(\vec{k}) - 1] \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

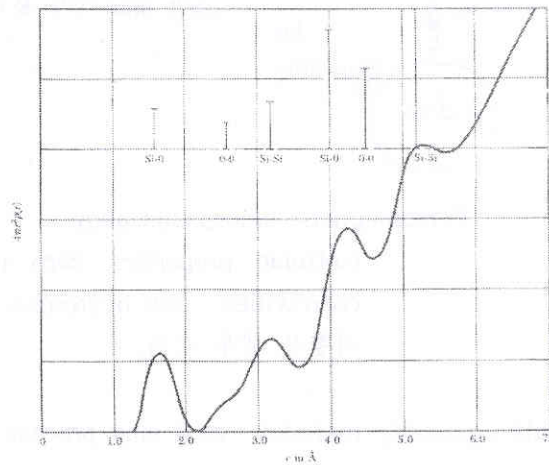
$$= \frac{1}{2\pi^2\rho_0 r} \int dk [S(k) - 1] k \sin kr$$

예 : liquid sodium



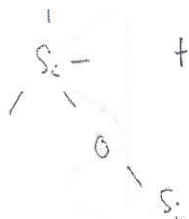
structure of vitreous Silica, SiO_2

[fused quartz / crystal silicate]



Si-O distance와 비슷 (crystal silicate) 거리들이 대충 맞는다.

Si-O가 tetrahedral



tetrahedral

산소는 항상 두 개의 Si 그러나 orientation 이 문제가 된다.

Si-O-Si band는 random해야 한다.

...Simulation 해보니 위의 가정이 맞는다.

Glasses

glass : random structure of the liquid
 cooling below the freezing point
 glass는 elastic properties of an isotropic solid.

T_g : glass transition temperature $T > T_g$ liquid
 $T < T_g$ glass

Crystallization 되기전에 colling되는 liquid는 몇 개 안된다.
 매우 빨리 식혀야 한다. Amorphous ribbon

Viscosity and the Hopping rate

분자들이 local scale에서 rearrangement vacant의 hopping이라 생각할 수 있다.

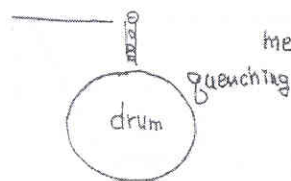
Gas : $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} l$ η : viscosity
 ρ : density
 c : mean thermal velocity

liquid에 대입

$\rho \approx 2 \text{gcm}^{-3}$: $\bar{c} \approx 10^5 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$: $a \approx 5 \times 10^{-8} \text{cm}$:

$\eta(\text{min}) \approx 0.3 \times 10^{-2} \text{poise} = 0.3 \text{cp}$

Amorphous Ferromagnets



melt spin이라 불리운다.

Ferromagnetic amorphous alloy :

isotropic properties, zero magneto crystalline anisotropy energy low
 coercivities , low hysteresis losses high permeabilities
 저항은 매우 크다.

Hight coercivity material : melt spin process를 천천히 한다.

Amorphous semiconductors

: 단지 evaporation, sputtering 으로 amorphous semiconductor를 준비 할 수 있다.

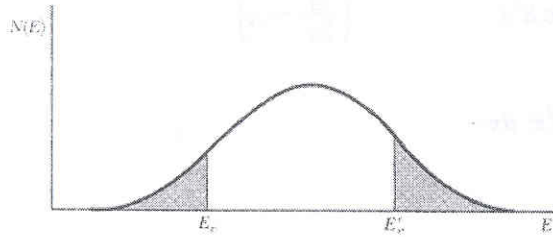
Regularity 가 없어지면

1. Bloch thm.을 적용 못함
2. momentum selection rule은 relax 된다.
3. 모든 IR, Raman mode가 absorption spectra에 관여
4. optical absorption edge가 featureless
- 5 그래프 energy gap은 있으나

density of state는 local electron bonding configuration. 그림



electron hole에 의한 전류가 amorphous semiconductor에서도 적용
 mean free path가 매우 짧아진다. disordered structure
 mean free path \equiv order of the scale of disorder



conduction band
 E_c 아래 E_c' 위에서는 localized state이다.
 그 사이는 conduction state이다.

tetrahedrally bonded materials :

dangling bond defect는 수소로 compensate될 수 있다.

\therefore Amorphous hydrogenated silicon : Solar cell의 candidate 였다. \rightarrow 실패
 dangling bond를 제거 못하다. (10%정도 제거)

low energy excitations in Amorphous Solids. : 실험적으로 많이 다른 성질들이 나타난다.

예 : $C \sim T^3$ (결정체) 예상 : 비슷하리라.

insulating glass : Unexpected linear term below 1k

Vitreous silica : 25mk 까지 Phonon의 contributinal 1000배
 still unclear

Hunklinger

two level system이 된다 가정

$$Z = \exp\left(\frac{\Delta}{2T}\right) + \exp\left(\frac{-\Delta}{2T}\right) = 2 \cosh\left(\frac{\Delta}{2T}\right) \quad T \ll k_B T$$

$$\begin{aligned} \text{thermal average} &= \frac{-\frac{\Delta}{2} \exp\left(\frac{\Delta}{2T}\right) + \frac{\Delta}{2} \exp\left(\frac{-\Delta}{2T}\right)}{\exp\left(\frac{\Delta}{2T}\right) + \exp\left(\frac{-\Delta}{2T}\right)} \\ &= -\frac{\Delta}{2} \tanh\left(\frac{\Delta}{2T}\right) \end{aligned}$$

average value of c_v (가정 Δ 가 uniform하게 distribute되어 있다.)

$$\begin{aligned} \text{single } \Delta \quad c_v &= k_B \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) \\ &= k_B \left(-\frac{\Delta}{2} \right) \left(\frac{\Delta}{2} \right) \left(-\frac{1}{T^2} \right) \sec^2 h^2 \left(\frac{\Delta}{2T} \right) \\ &= k_B \left(\frac{\Delta}{2T} \right)^2 \sec^2 h^2 \left(\frac{\Delta}{2T} \right) \end{aligned}$$

초전도연구단
 단장 이성익

$$\begin{aligned}
c_v &= \frac{k_B}{\Delta T^2} \int_0^{\Delta_0} d\Delta \cdot \left(\frac{\Delta}{2T}\right)^2 \sec^2\left(\frac{\Delta}{2T}\right) \\
&= \frac{k_B}{4T^2} \int_0^{\frac{\Delta_0}{2T}} 2\tau dx \cdot \left(\frac{4T^2 x^2}{\Delta_0}\right) \sec^2 h^2 x \quad \left(\frac{\Delta}{2\tau} = x\right) \\
&= \frac{k_B}{\Delta T^2} \cdot 8\tau^3 \cdot \frac{1}{\Delta_0} \int_0^{\frac{\Delta_0}{2\tau}} x^2 \sec^2 h^2 x \, dx
\end{aligned}$$

two limits are of special interest.

$$T \ll \Delta_0$$

$$\int_0^{\infty} x^2 \sec^2 h^2 x \, dx \sim \frac{1}{3} \quad c_v \approx \frac{2 k_B^2 T}{3 \Delta_0}$$

$$T \gg \Delta_0$$

$$\int_0^{\frac{\Delta}{2\tau}} x^2 dx = \frac{1}{3} \frac{\Delta^3}{8\tau^3}$$

$$\therefore c_v = \frac{k_B}{4T^2} 8\tau^3 \frac{1}{\Delta_0} \frac{1}{3} \frac{\Delta^3}{8\tau^3} = \frac{2 \Delta_0^2}{3 k_B T^2}$$

Thermal conductivity

$$k = \frac{1}{3} cvl \quad \text{long wavelength phonon과 phonon scattering}$$

from the mysterious two-level system.

$$k \cong 1.4 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c \cong 1.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\langle v \rangle \cong 4.2 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$l \cong 6 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{대개 structure 의 disorder의 크기이다.}$$

phonon의 mean free path는 매우 적다.

Extended X-ray Absorption Fine structure Spectroscopy [EXAFS]

absorption cross section for the photo excitation of an electron from a deep core state : short range interatomic correlation

Chapter 18.

Point Defets

chemical impurities, vacant lattice sites, extra atoms not in regular lattice position
host crystal 의 conductivity

- chemical impurities
- color and luminescence 는 impurity나 imperfection에서 나온다.
- atomic diffusion은 impurity나 imperfection
- Mechanical and plastic properties는 imperfection에 의해 controll된다.

Lattice vacancies

lattice vacancy (Schottky defect)

왜 생기나 ? : 온도가 올라가면서 entropy가 증가한다.

N개의 atom, n개의 vacancies

Boltzman factor에 의해 thermal equilibrium 시

$$P = \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T}\right) \quad : \text{vacancy가 생길 확률}$$

$$\frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T}\right)$$

$$\therefore \frac{n}{M} \cong \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T}\right)$$

$$E_v \approx 1\text{eV}, \quad T = 1000\text{K}, \quad \frac{n}{N} \approx e^{-12} \approx 10^{-5}$$

equilibrium concentration : $T \rightarrow \text{小}$, $n \rightarrow \text{小}$

갑자기 온도를 낮추면 vacancy가 freezing 된다.

$$\text{statistical calculation } n \cong N \exp\left(-\frac{E_v}{2k_B T}\right)$$

Fraenkel defect 란 ? : 튀어서 남의 자리에 가서 있다.

(interstitial position)

n : defect 수

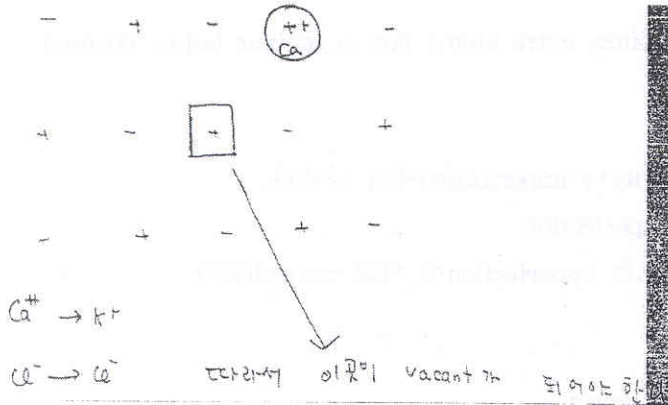
N : atom 수

N' : interstitial position

$$n \cong (NN')^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_I}{2k_B T}\right)$$

Silver halides : common vacancies가 Frenkel defect이다.

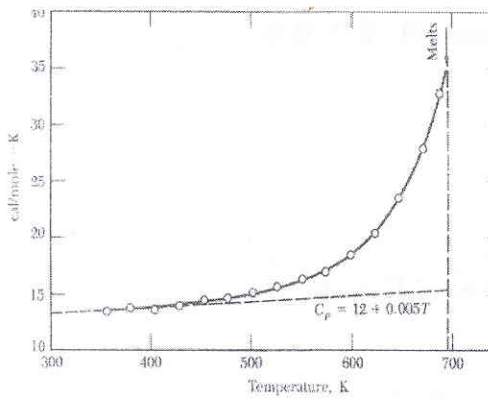
예 : $CaCl_2$ 를 KCl 속에서 growing 하자.



Silver halide crystal의 conductivity는 전자의 motion이 아니라 ion의 motion이다.

$\sigma \sim$ divalent addition (만약, 이 양이 크지 않으면)

σ : diffusion of a vacancy



Diffusion

Fick's law

$$J_N = -D \nabla N$$

$$J_N : \frac{\text{Number of particle}}{\text{Area} \cdot \text{Time}}$$

D : diffusivity

Diffusion constant는

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad E : \text{activation energy}$$

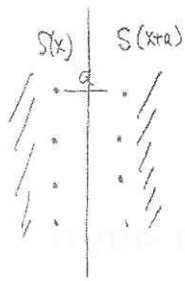
Diffusion을 하기 위해 potential barrier를 넘어야 한다.

Quantum tunneling은 mass가 작을 때 중요하다.

Vibrating frequency ν 일 때 옆으로 갈 확률

$$P \approx \nu \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad P \text{를 jump frequency 라 한다.}$$

Unit time 동안에 원자가 평면을 통과하는 확률



$$j_N \approx -pa^2 \frac{dN}{dx}$$

$$\therefore \left(S + a \frac{ds}{dx} \right) - S = \text{concentration의 차이}$$

concentration · P = Area를 통과하는 current

$$j = P \cdot a \frac{ds}{dx}$$

s=aN 단위 면적당 개수 N : 단위 체적당 수

$$= P \cdot a^2 \frac{dN}{dx}$$

$$\therefore \text{Diffusion flux} = -P \cdot a^2 \frac{dN}{dx}$$

$$D = \nu a^2 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

$$D_0 = \nu a^2$$

$$= D_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

만약 impurity가 charged 되어 있으면

Tonic mobility ($\bar{\mu}$) 와 conductivity (σ)는

$$\text{Einstein relation } k_B T \bar{\mu} = 8D$$

$$\bar{\mu} = \left(\frac{q \nu^2 a^2}{k_B T} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

$$\sigma = Nq\bar{\mu} = \left(\frac{Nq^2 \nu a^2}{k_B T} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

Diffusion constant 는 radioactive tracer technique

(방사선 동위원소 추적)으로 잴 수 있다.

이 방법의 diffusion과 conductivity와 비교하면 잘 맞지 않는 경우가 있다.

(왜냐하면, diffusion이 항상 charge를 carry하지는 않기에)

Metals

Self-diffusion

: 자신의 diffusion, impurity가 아니고

구리 : 기대 : vacancy 일 때 에너지 2.4 - 2.7 eV

interstitial 5.1 - 6.5 eV

: 실제 activation energy 1.7 to 2.1 eV

어떻게 재나? 온도 의존도 (nuclear resonance line width)

초전도연구단
단장 이성익

Color center

Alkali halide : visible region에서 색이 보인다.

1. impurity 조금 들어가서
2. excess of metal charge
3. X-ray, Γ -ray, neutron, electron bombardment
4. electrolysis

lattice vacancy는 색의 변화가 없으나 위의 경우는 visible 색이 나타난다.

F-center (color 가 Farbe(독어) 이기에)

ESR (electron spin resonance)

electron bound at a negative ion vacancy

de Boer 의 model과 일치

전자가 +쪽 vacancy로 간다.

F-center는 가장 간단한 trapped electron 이다.

electron dipole transition에 의해 (color center ground

- bound excited state)

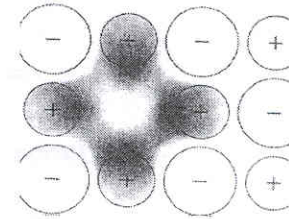
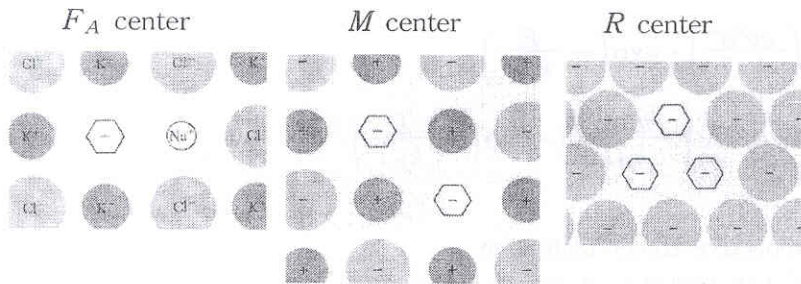


그림: 전자가 사방에서 빈자리로 몰려온다.

Alkali halide에서 서로 다른 center

hole이 여러 가지 형태로 나온다.

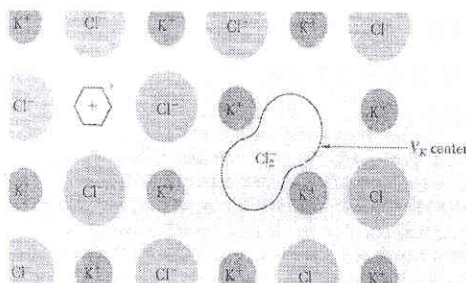


P^6 에서 전자가 하나 더해짐 P^6S symmetric

P^6 에서 전자가 하나 빠짐 P^5 asymmetric ion이 된다.

John-Teller effect 작용.

가장 잘 알려진 trapped hole center는 V_k center이다.



ESR이 확인