

Физика твердого тела.

Часть 2.

Реальные кристаллы-(так же, как и «реальные пацаны») - это идеальные кристаллы, которые растут не в нужных местах.



Рост кристаллов

Вы знаете, конечно, что вода (при нормальном давлении) замерзает при 0° . Если понижается температура, то точно при 0° вода начнет замерзать, превращаться в кристаллы льда. Пока вся вода не замерзнет, температура ее не будет понижаться дальше. Если, наоборот, нагревать кристалл льда до 0° , он останется неизменным. Как только температура достигнет 0° , кристалл сразу начнет таять. Сколько бы мы ни грели дальше, температура льда не будет повышаться, пока весь лед не растает. Лишь когда весь кристалл, растаяв, превратится в воду (иначе говоря, пока не распадется строй всех частиц), температура воды может начать повышаться.

Любое кристаллическое вещество плавится и кристаллизуется при строго определенной температуре плавления: железо — при 1530° , олово — при 232° , кварц — при 1713° , ртуть — при минус 38° . У некристаллических твердых тел нет постоянной температуры плавления (а значит, и температуры кристаллизации), при нагревании они постепенно размягчаются..

Способы выращивания кристаллов

Один из них – **охлаждение насыщенного горячего раствора.**

При каждой температуре в данном количестве растворителя (например, в воде) может раствориться не более определенного количества вещества.

Если раствор **охлаждать медленно**, зародышей образуется немного, и, обрастая постепенно со всех сторон, они превращаются в красивые кристаллики правильной формы.

При **быстром же охлаждении** образуется много зародышей, причем частички из раствора будут «сыпаться» на поверхность растущих кристалликов, как горох из порванного мешка; конечно, правильных кристаллов при этом не получится, потому что находящиеся в растворе частицы могут просто не успеть «устроиться» на поверхности кристалла на положенное им место.

Другой метод получения кристаллов – **постепенное удаление воды из насыщенного раствора.** «Лишнее» вещество при этом кристаллизуется. И в этом случае, чем медленнее испаряется вода, тем лучше получаются кристаллы

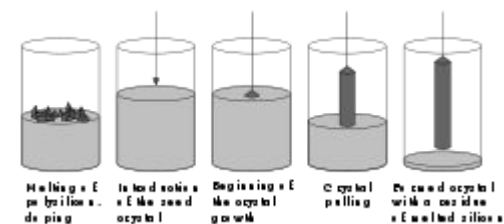
Третий способ – **выращивание кристаллов из расплавленных веществ при медленном охлаждении жидкости.**

При использовании всех способов наилучшие результаты получаются, если используется затравка – небольшой кристалл правильной формы, который помещают в раствор или расплав. Таким способом получают, например, кристаллы рубина. Выращивание кристаллов драгоценных камней проводят очень медленно, иногда годами. Если же ускорить кристаллизацию, то вместо одного кристалла получится масса мелких. Этот способ можно осуществить только в специальных устройствах.

В настоящее время более половины технически важных кристаллов выращивают **из расплава.**

Один из наиболее широко используемых промышленных методов получения полупроводниковых и других монокристаллов это **метод Чохральского.** Разработан в 1918 году.

Исходный материал (шихту) загружают в тугоплавкий тигель и нагревают до расплавленного состояния. Затем затравочный кристалл в виде тонкого стержня диаметром в несколько мм устанавливают в охлаждаемый кристаллодержатель и погружают в расплав



Ян Чохра́льский (1885 — 1953) — польский химик, изобретатель широко известного в настоящее время метода выращивания монокристаллов из расплава путём вытягивания их вверх от свободной поверхности, названного впоследствии его именем.

По некоторым сведениям, Чохральский открыл свой знаменитый метод в 1916 году, когда случайно уронил свою ручку в тигель с расплавленным оловом. Вытягивая ручку из тигля, он обнаружил, что вслед за металлическим пером тянется тонкая нить застывшего олова. Заменяя перо ручки микроскопическим кусочком металла, Чохральский убедился, что образуемая таким образом металлическая нить имеет монокристаллическую структуру. В экспериментах, проведённых Чохральским, были получены монокристаллы размером около одного миллиметра в диаметре и до 150 см длиной



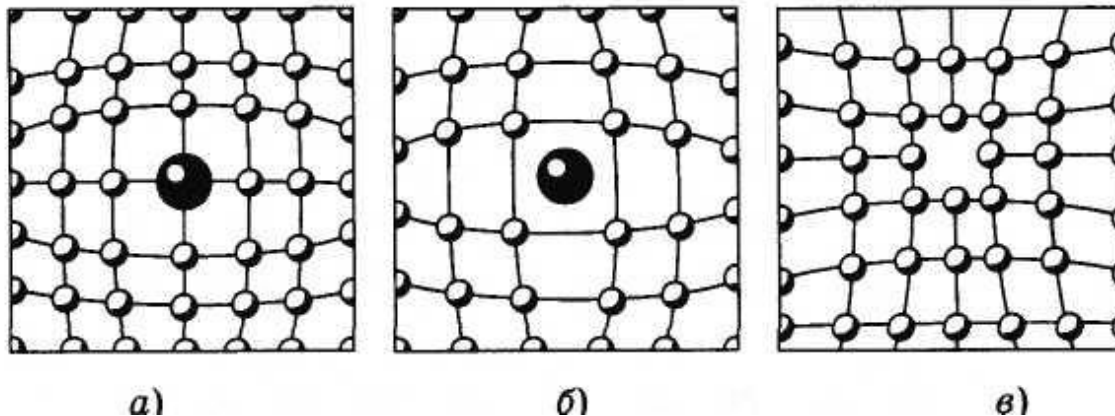
Дефекты кристалла

Описывая строение кристаллов, мы до сих пор пользовались их идеальными моделями. Отличие реальных кристаллов от идеальных состоит в том, что **реальные кристаллы не обладают правильной кристаллической решеткой**. В них всегда встречаются нарушения строгой периодичности в расположении атомов. Эти нарушения называют **дефектами в кристаллах**. Дефекты образуются в процессе роста кристаллов под влиянием теплового движения молекул, механических воздействий, облучения потоками частиц, из-за наличия примесей и пр.

Дефектами кристалла называют всякое нарушение трансляционной симметрии кристалла — идеальной периодичности кристаллической решётки. Различают несколько видов дефектов по размерности. А именно, бывают нульмерные (точечные), одномерные (линейные), двумерные (плоские) и трёхмерные (объемные) дефекты.

К **нульмерным (или точечным) дефектам** кристалла относят все дефекты, которые связаны со смещением или заменой небольшой группы атомов (собственные точечные дефекты), а также с примесями. Они возникают при нагреве, легировании, в процессе роста кристалла и в результате радиационного облучения. Могут вноситься также в результате имплантации. Свойства таких дефектов и механизмы их образования наиболее изучены, включая движение, взаимодействие, аннигиляцию, испарение.

Дефекты, называемые точечными, возникают при **замещении** одного из атомов кристаллической решетки атомом примеси (а), **внедрения** атома между узлами решетки (б) или в результате образования **вакансий** — отсутствия атома в одном из узлов решетки (в).



Примеси замещения, заменяя частицы основного вещества в узлах решетки, внедряются в решетку тем легче, чем ближе атомные (ионные) радиусы примесного и основного вещества.

Примеси внедрения занимают междоузлия и притом тем легче, чем больше объем пространства между атомами.

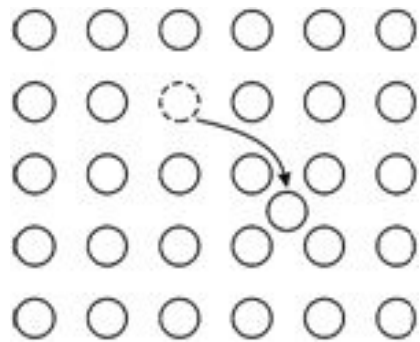
Внедренными могут быть как собственные, так и примесные атомы или ионы, отличающиеся от основных атомов по размеру или валентности. Если инородный атом оказывается в узле, то это дефект замещения, если в междоузлии, то это атом внедрения. Равновесные положения, которые занимают межузловые атомы, зависят от материала и типа решётки. Соседние атомы в узлах кристаллической решётки несколько смещаются, вызывая небольшую деформацию.

Вакансии – являются самой важной разновидностью точечных дефектов; они ускоряют все процессы, связанные с перемещением атомов: диффузия, спекание порошков и т.д. В технически чистых металлах точечные дефекты повышают электросопротивление, а на механические свойства почти не влияют. Лишь при больших концентрациях дефектов в облучённых металлах понижается пластичность и заметно изменяются другие свойства.

Как могут появляться точечные дефекты?

Согласно основным принципам статистической физики, даже в том случае, когда средняя кинетическая энергия атомов очень мала, всегда найдется некоторое количество атомов с большей энергией, достаточной для выхода атома из узла кристаллической решетки. Перемещаясь по кристаллу и отдавая часть своей энергии другим атомам, такой атом может разместиться в междоузлиях. Совокупность атома в междоузлии и вакансии называется **дефектом по Френкелю** (или парой Френкеля) .

Вакансия и междоузельный атом связаны значительными упругими силами.



Дефекты по Френкелю легко возникают в кристаллах, содержащих значительные межатомные пустоты. Примером таких кристаллов могут служить вещества со структурой алмаза или каменной соли.

Точечные дефекты по Шоттки в основном встречаются в кристаллах с плотной упаковкой, где образование межузельных атомов затруднено или энергетически невыгодно. Некоторые атомы из приповерхностного слоя в результате теплового движения могут выйти из кристалла на поверхность (рис.). Вакансия в освободившемся узле может затем мигрировать в объем кристалла. Образование дефектов по Шоттки уменьшает плотность кристалла, т. к. растет его объем при постоянной массе, тогда как при образовании дефектов Френкеля плотность остается неизменной, поскольку объем всего тела не меняется.



Вальтер Герман Шоттки (1886 — 1976) — знаменитый немецкий физик, в 1915 году изобрёл электронную лампу с экранирующей сеткой и в 1919 тетрод. В 1938 Шоттки сформулировал теорию, предсказывающую эффект Шоттки, сейчас используемый в диодах Шоттки.

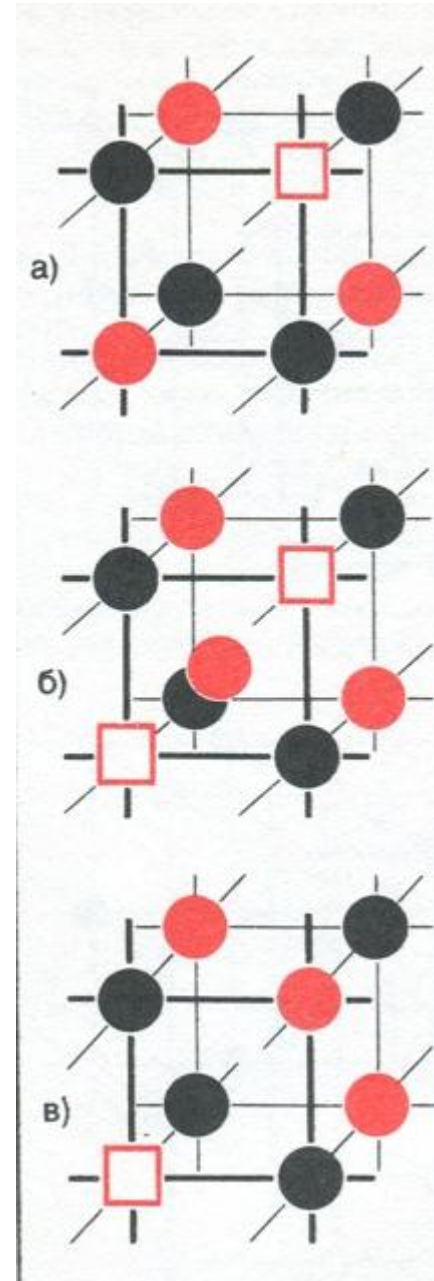
Таким образом, представляя собой далеко не столь совершенную, упорядоченную и в некоторой степени монотонную последовательность чередующихся положительных и отрицательных ионов, **реальные кристаллы** содержат широкий набор интересных точечных дефектов, которые, как мы увидим, могут сильно влиять на многие их свойства.

Это как мы уже говорили, собственные дефекты, концентрация которых зависит от температуры, а кроме того, и несовершенные, примесные дефекты, которые либо присутствуют случайно, либо добавлены целенаправленно во время выращивания кристалла. Все эти дефекты можно считать **квазичастицами**.

Подобно реальным частицам в вакууме, они **могут передвигаться и взаимодействуют между собой на дальних расстояниях с образованием более сложных структур**.

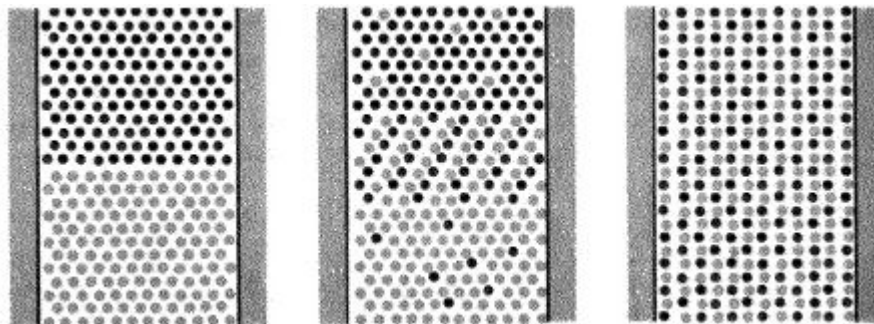
Процессы переноса в кристаллах

Часто ошибочно полагают, что такие общеизвестные щелочно-галогидные соединения, как хлористый натрий и хлористый калий, являются изоляторами, в действительности же они сравнительно хорошие проводники, это особенно справедливо при повышенных температурах. Факт существования проводимости, а также то, что в ионных твердых телах довольно легко протекают как самодиффузия, так и диффузия примесных ионов, служат неопровержимыми доказательствами присутствия в них точечных дефектов. Многие из этих материалов не имеют электронной проводимости - измерения показывают, что проводимость обусловлена миграцией ионов. Однако без существования вакансий или внедренных атомов движение ионов в таком классическом ионном проводнике невозможно: для этого нужна была бы слишком большая энергия. Благодаря дефектам и их перемещениям (рис.) процесс движения иона превращается в обмен местами иона и дефекта; при этом величина необходимой энергии уменьшается.



Диффу́зия (лат. diffusio — распространение, растекание, рассеивание, взаимодействие) — процесс взаимного проникновения молекул одного вещества между молекулами другого, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму. В некоторых ситуациях одно из веществ уже имеет выравненную концентрацию и говорят о диффузии одного вещества в другом. При этом перенос вещества происходит из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией (по градиенту концентрации).

В кристаллах диффундировать могут как собственные атомы решетки (самодиффузия или гомодиффузия), так и атомы других химических элементов, растворенных в веществе (примесная или гетеродиффузия), а также точечные дефекты структуры кристалла — междоузельные атомы и вакансии.



Диффузия представляет собой процесс на молекулярном уровне и определяется случайным характером движения отдельных молекул. Скорость диффузии в связи с этим пропорциональна средней скорости молекул.

Если в смеси газов масса одной молекулы в четыре раза больше другой, то такая молекула передвигается в два раза медленнее по сравнению с её движением в чистом газе. Соответственно, скорость диффузии её также ниже. Эта разница в скорости диффузии лёгких и тяжёлых молекул применяется, чтобы разделять субстанции с различными молекулярными весами. В качестве примера можно привести **разделение изотопов**. Если газ, содержащий два изотопа, пропускать через пористую мембрану, более лёгкие изотопы проникают через мембрану быстрее, чем тяжёлые. Для лучшего разделения процесс производится в несколько этапов. Этот процесс широко применялся для разделения изотопов урана (отделение ^{235}U от основной массы ^{238}U).

(Сейчас для разделения изотопов урана применяется метод центрифугирования, при котором газ, содержащий уран, приводится в очень быстрое вращение и из-за разницы в массе молекул происходит разделение изотопов, которые затем переводятся обратно в металл.)

Диффузия феноменологически подчиняется законам Фика.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

1-й закон Фика устанавливает пропорциональность диффузионного потока частиц градиенту их концентрации; 2-й закон Фика описывает изменение концентрации, обусловленное диффузией.

Явление диффузии было впервые исследовано вюрцбургским ученым **А. Фиком** на примере соляных растворов. Фик путем тщательных исследований показал, что свободная диффузия соляных растворов происходит по законам, совершенно аналогичным законам распространения тепла в твердых телах



Диффузия в кристаллах

Некоторые общие кристаллографические особенности процесса диффузии вполне очевидны, если принять во внимание геометрию кристалла. Прежде всего, диффузия почти всегда осуществляется постепенно, причем длина элементарных «шагов» порядка одного атомного диаметра, т. е. несколько ангстрем. Атомы движутся прыжками из одного положения в решетке в другое. В сумме эти элементарные прыжки обеспечивают перемещение атомов на большие расстояния.

Выясним, каков механизм отдельных атомных прыжков. Существует несколько возможных схем: движение вакансий, движение атомов внедрения или какой-либо способ взаимного обмена местами между атомами (рис).

*Атомные перемещения,
которые приводят к диффузии:*

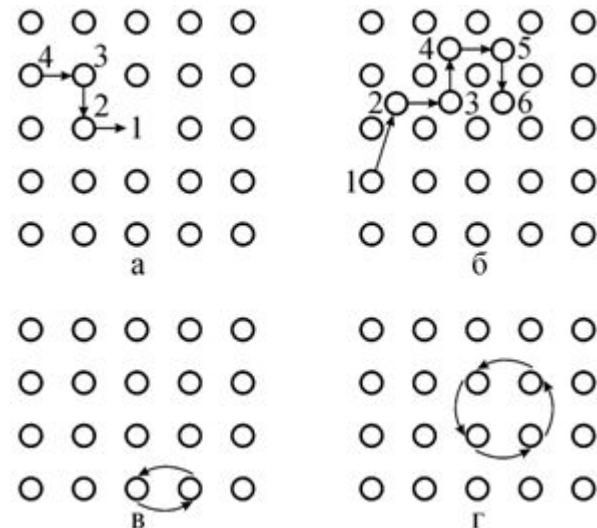
а – движение вакансий;

б – движение атомов

внедрения;

в – обмен местами двух атомов;

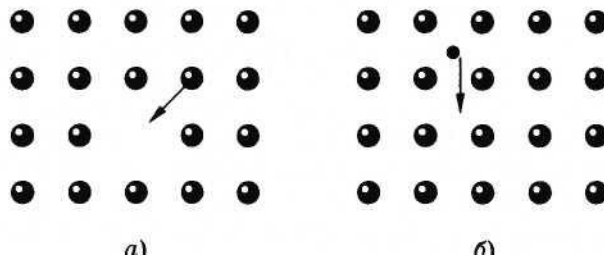
*г – кольцевой обмен местами
четырех атомов*



Яков Ильич Фрэнкель (1894 — 1952) — советский учёный, физик-теоретик, один из основоположников физики твёрдого тела. С 1921 года и до конца своей жизни Френкель работал в Ленинградском физико-техническом институте. Начиная с 1922 года Френкель публиковал буквально каждый год новую книгу. Он стал автором первого курса теоретической физики в СССР.

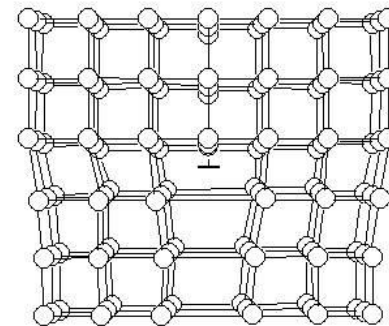
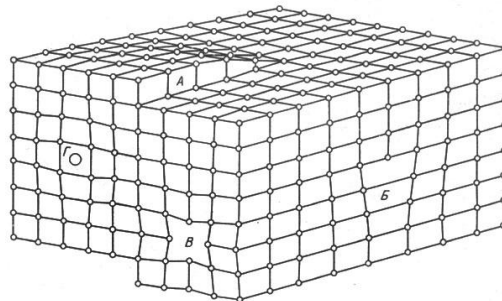
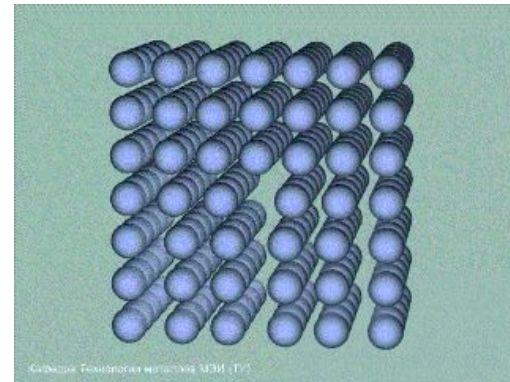
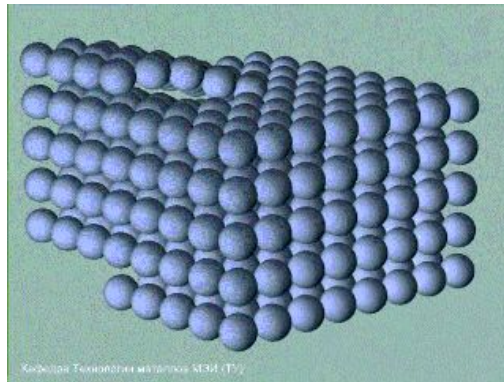


Основываясь на представлении о точечных дефектах в кристаллах, Френкель предложил два основных механизма диффузии в твёрдых телах: вакансионный (рис, а: атом перемещается, обмениваясь местами с вакансией) и междоузельный (рис, б: атом перемещается по междоузлиям). Вторым способом перемещаются маленькие (по размеру) атомы примесей, а первым — все остальные: это самый распространённый механизм диффузии.

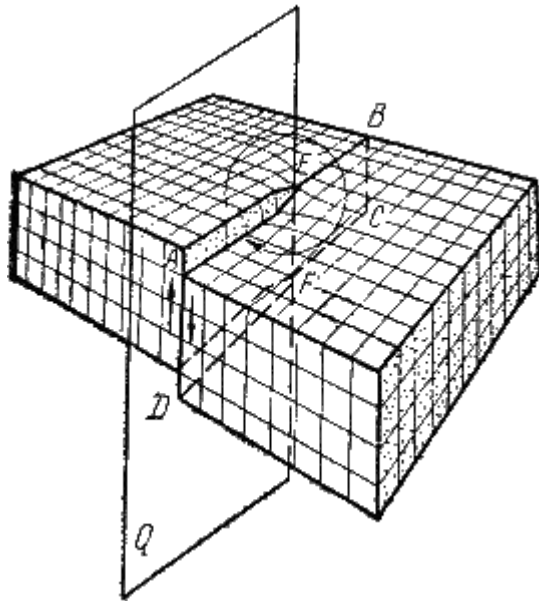
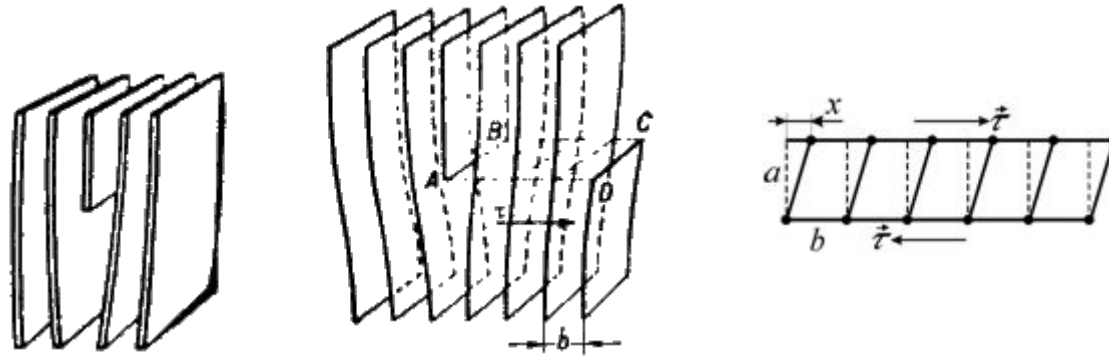


Дислокации

Дислокация — линейный дефект кристаллической решётки твёрдого тела, представляющий собой наличие "лишней" атомной полуплоскости. Простейшая наглядная модель краевой дислокации — книга, у которой от одной из внутренних страниц оторвана часть. Тогда, если страницы книги уподобить атомным плоскостям, то край оторванной части страницы моделирует линию дислокации. Различают дислокации *винтовые* и *краевые*.

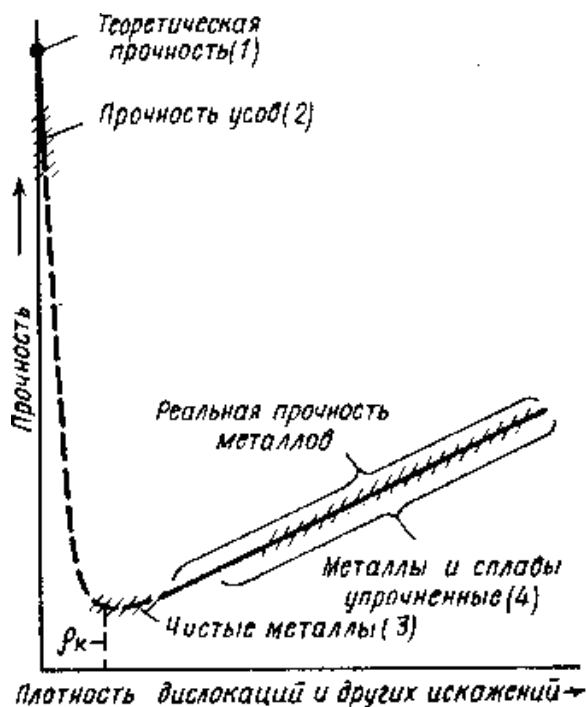


Чтобы в идеальном кристалле образовалась дислокация, необходимо произвести сдвиг в некоторой части плоскости скольжения

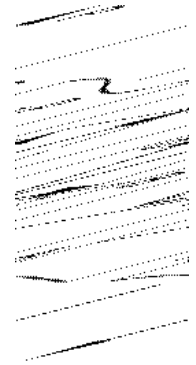


Плотность дислокаций изменяется в широких пределах и зависит от состояния материала. После тщательного отжига плотность дислокаций мала, в кристаллах с сильно деформированной кристаллической решеткой плотность дислокаций достигает весьма больших величин.

Плотность дислокаций в значительной мере определяет пластичность и прочность материала. Если плотность меньше некоторого значения, то сопротивление деформированию резко возрастает, а прочность приближается к теоретической. Таким образом, повышение прочности достигается созданием металла с бездефектной структурой, а также, с другой стороны, повышением плотности дислокаций, затрудняющим их движение.

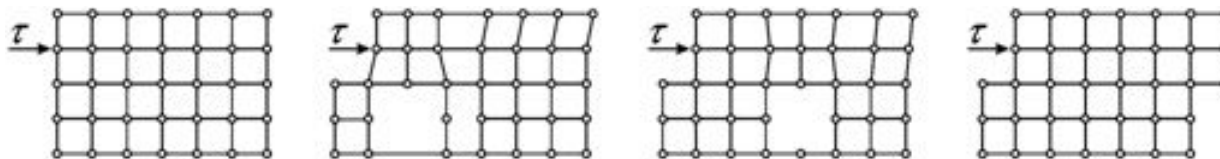


Металл, находящийся в **напряженном состоянии**, при любом виде нагружения всегда испытывает напряжения нормальные и касательные. Рост нормальных и касательных напряжений приводит к разным последствиям. Рост нормальных напряжений приводит к хрупкому разрушению. Пластическую деформацию вызывают касательные напряжения.



При пластическом деформировании одна часть кристалла перемещается по отношению к другой под действием касательных напряжений. При снятии нагрузок сдвиг остается, т.е. происходит пластическая деформация.

Приложение напряжения сдвига приводит к перемещению краевой дислокации, причем смещение ее оси на одну трансляцию означает смену полуплоскости, образующей в данный момент дислокацию. Перемещение краевой дислокации через весь кристалл приведет к сдвигу части кристалла на одно межатомное расстояние. Результатом этого является пластическая деформация кристалла (рис.), т. е. части кристалла оказываются смещены друг относительно друга на одну трансляцию.

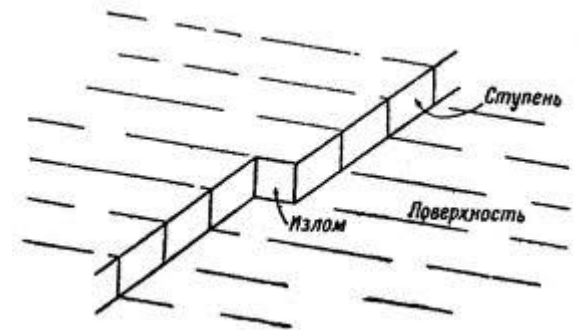
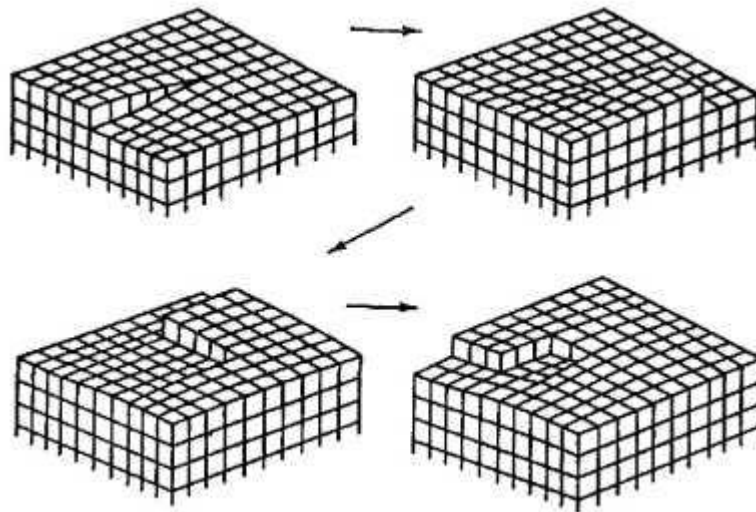


Повышение прочности достигается созданием металла с бездефектной структурой, а также повышением плотности дислокаций, затрудняющим их движение. В настоящее время созданы кристаллы без дефектов – нитевидные кристаллы длиной до 2 мм, толщиной 0,5...20 мкм – «усы» с прочностью, близкой к теоретической.

Дислокации влияют не только на прочность и пластичность, но и на другие свойства кристаллов. С увеличением плотности дислокаций изменяются их оптические свойства, повышается электросопротивление металла. Дислокации увеличивают среднюю скорость диффузии в кристалле, ускоряют старение и другие процессы, уменьшают химическую стойкость, поэтому в результате обработки поверхности кристалла специальными веществами в местах выхода дислокаций образуются ямки.



Эпитаксия — это закономерное нарастание одного кристаллического материала на другом (от греч. $\epsilon\pi\iota$ — на и $\tau\alpha\chi\iota\sigma$ — упорядоченность), т. е. ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Минимальная энергия расходуется, если рост кристалла происходит по винтовой дислокации.



Спасибо за
внимание!

