

Лекция 1/01

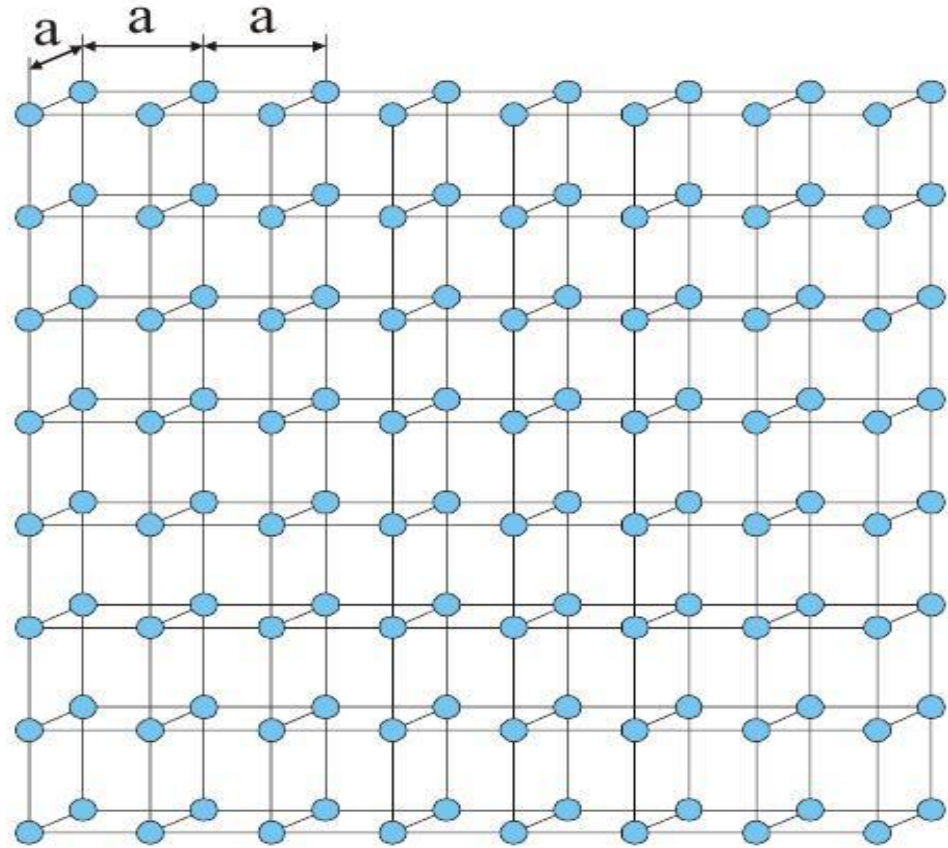
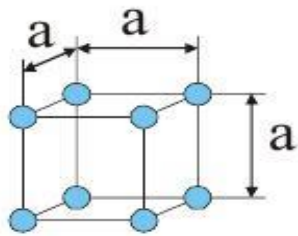
Атомное строение твердых тел

1. Идеальный кристалл. Типы связи между структурными частицами в кристалле.
2. Реальный кристалл. Дефекты структуры. Структурно-чувствительные свойства твердых тел.
3. Металлическое и неметаллическое состояния твердых тел.

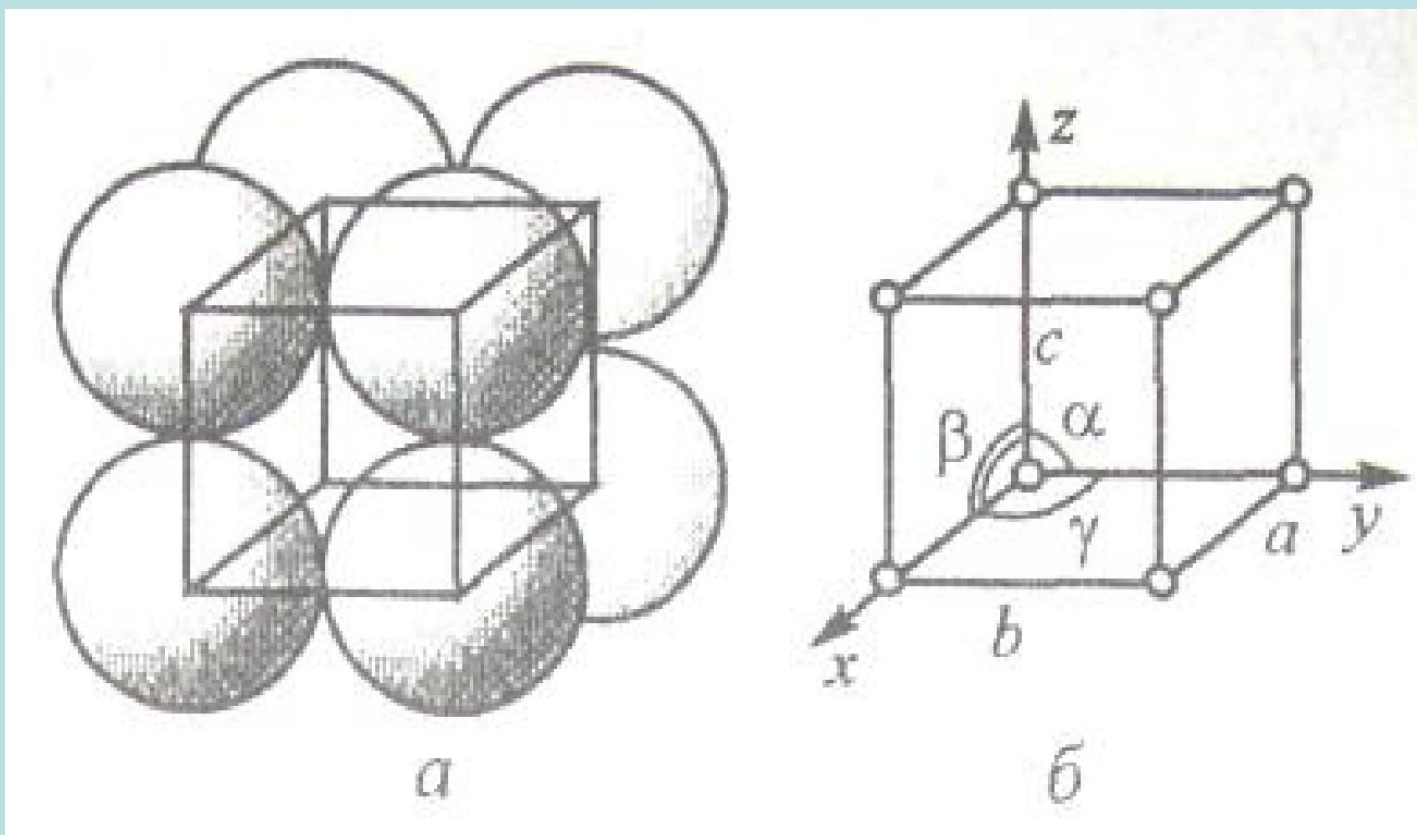
Введение

- Материалами для электроники (почти исключительно) являются твердые тела (ТТ).
- ТТ можно классифицировать в соответствии с их внутренней структурой, т. е. с пространственным расположением составляющих эти тела микрочастиц (атомов, ионов, молекул, ..).
- Различают кристаллические (моно- и поли-) и аморфные ТТ.
- Если пренебречь тепловым движением микрочастиц, то в монокристалле они образуют регулярную пространственную структуру - кристаллическую решетку (КР) . В КР можно выделить элементарную ячейку (ЭЯ) - своеобразный кирпичик. Складывая эти кирпичики - восстанавливаем весь монокристалл.
- ЭЯ может содержать от 1 до 100 атомов и больше.
- ЭЯ можно выбрать несколькими способами.
- ЭЯ наименьшего объема называется примитивной.

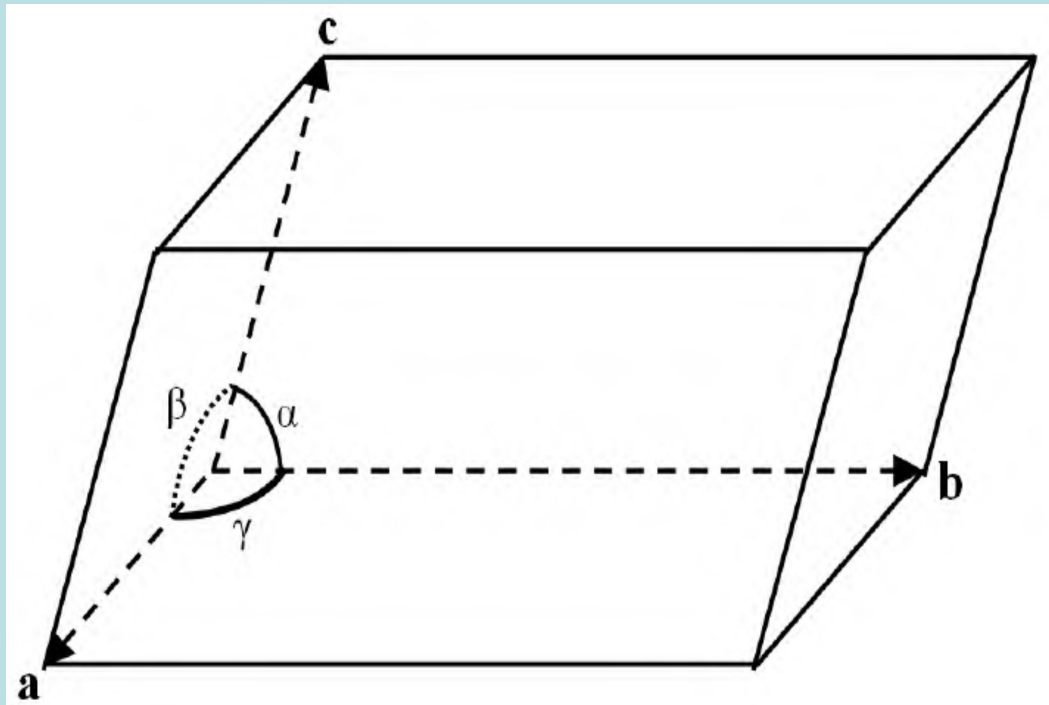
Монокристалл и кубическая элементарная ячейка



- Изображение КР с помощью точек (атомов) и соединяющих ребер очень условно, поскольку размеры атомов сопоставимы с размерами ЭЯ.

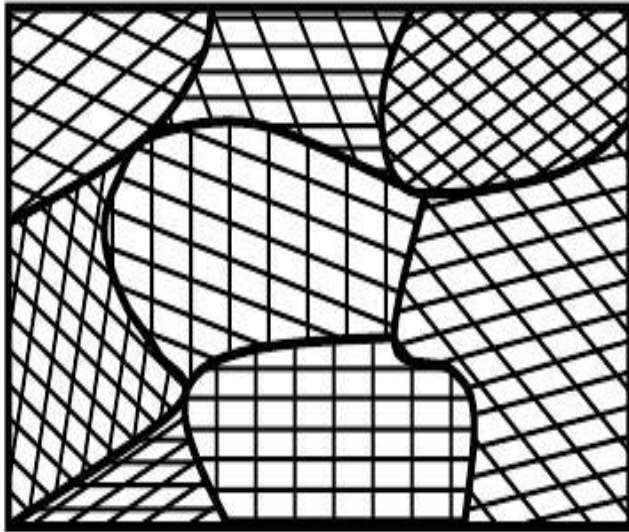


- Крупные монокристаллы в природе встречаются редко - обычно их выращивают в лабораториях.
- На картинке выше была изображена кубическая решетка (форма элементарной ячейки). В общем случае элементарная ячейка имеет форму 3-d параллелепипеда.
- Длины векторов **a**, **b**, **c** называются периодами решетки

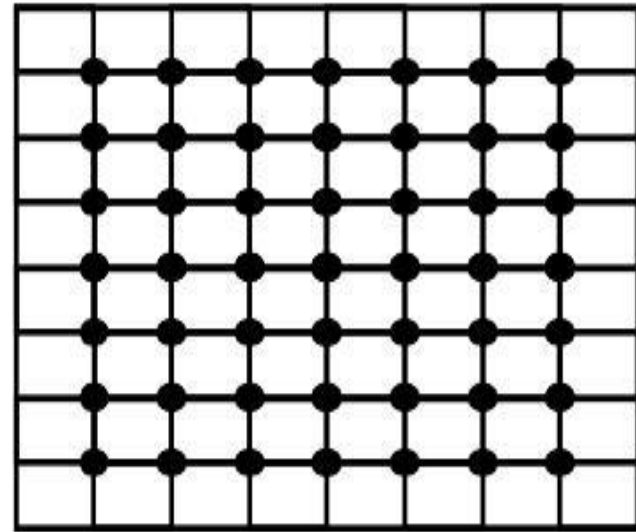


- Может показаться, что различных кристаллов «великое множество», однако это не так.
- Кристаллы классифицируются по их группам симметрии (федоровским группам). Существует всего 230 различных групп.
- Ограничение количества видов кристаллических групп имеет ту же природу, что и невозможность замостить пол плитками правильной пятиугольной формы (без пропусков и накладок).

Поли- и монокристаллы

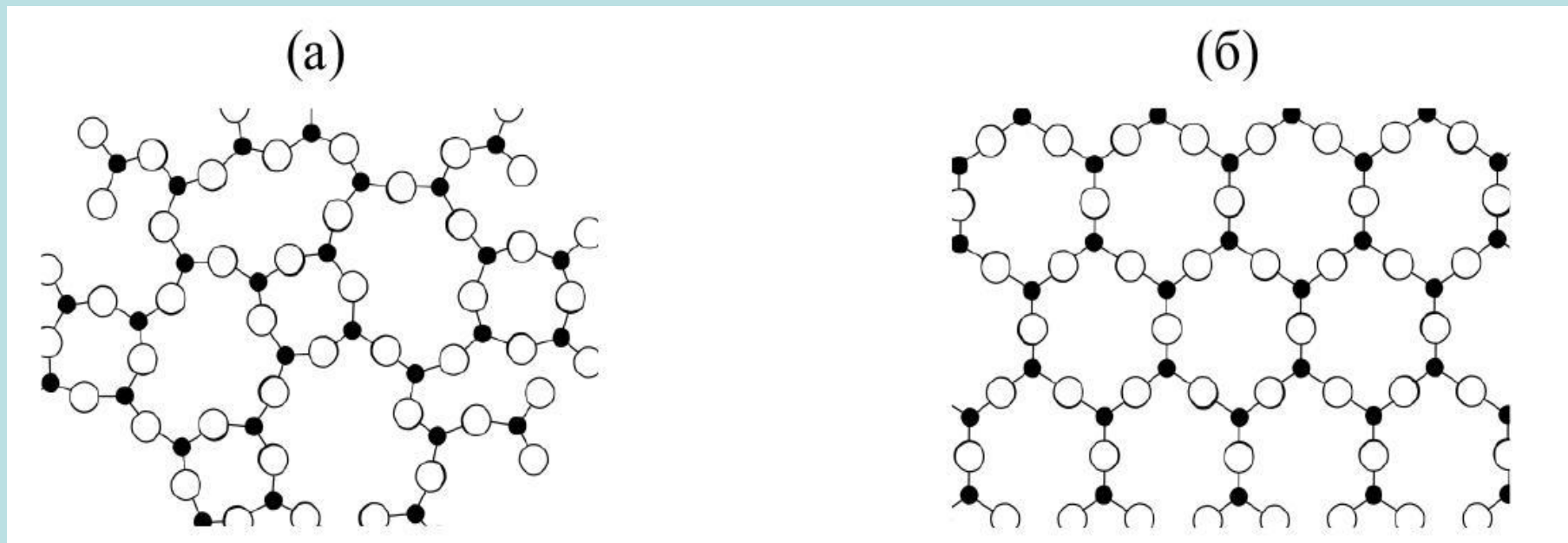


Поликристалл



Монокристалл

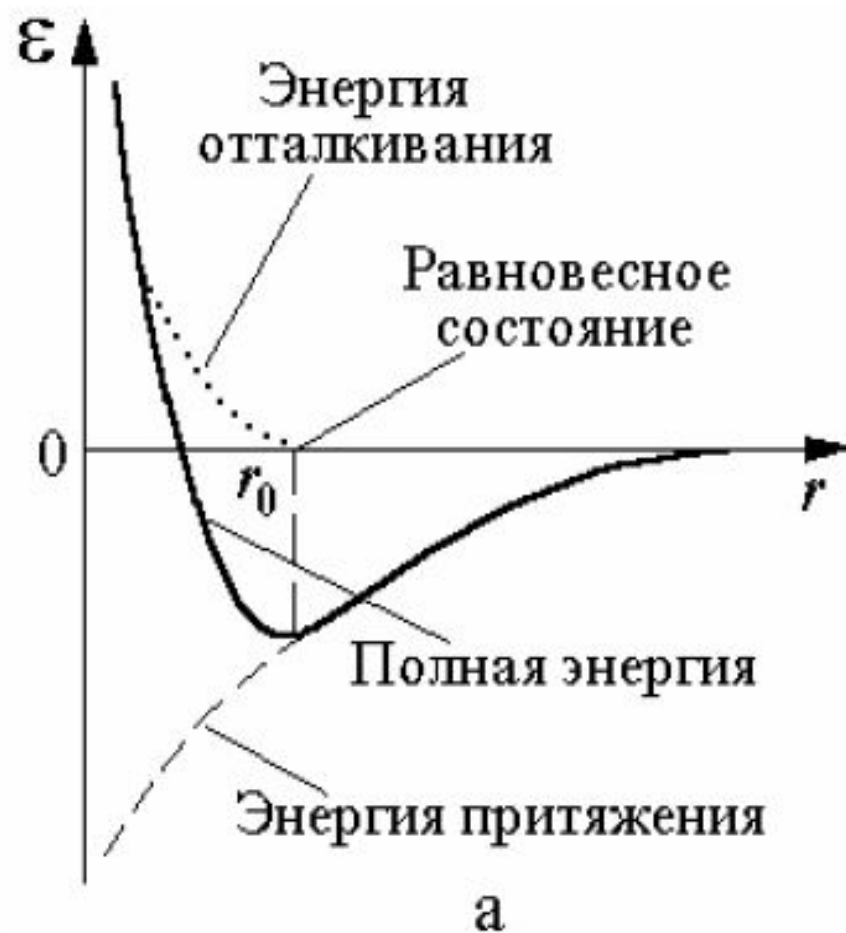
Аморфная (а) и кристаллическая (б) структуры (B_2O_3)



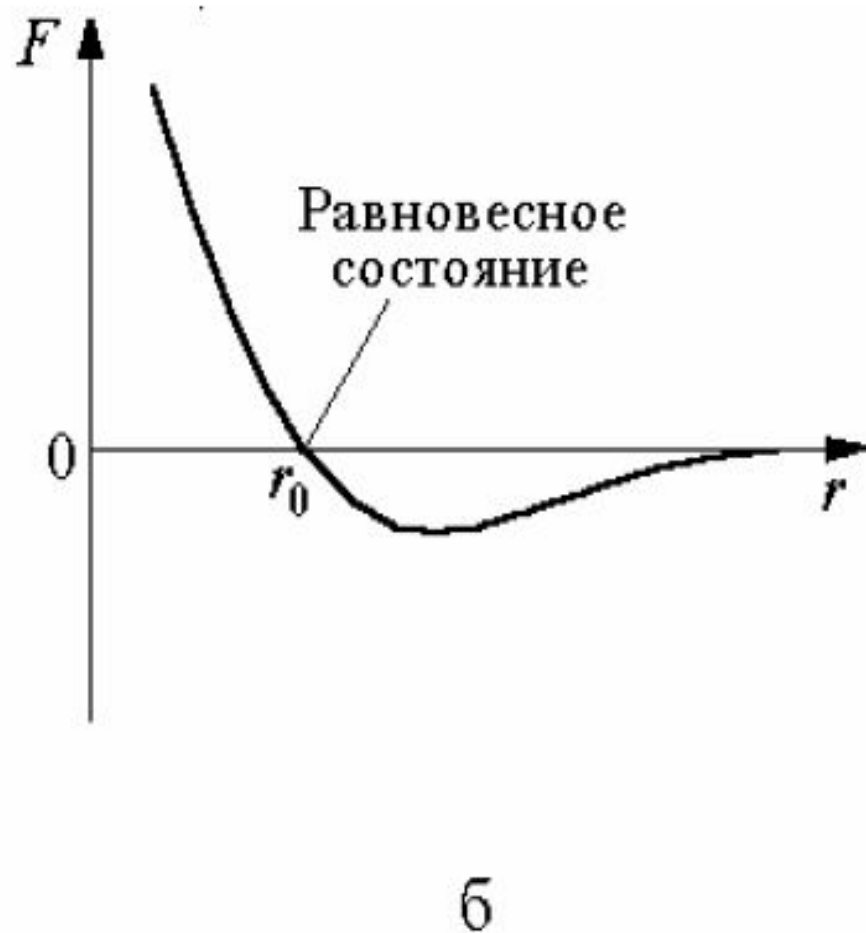
- Ближний и дальний порядок

Идеальный кристалл. Типы связи между структурными частицами в кристалле

- Идеальный монокристалл представляет собой **бесконечное повторение** в 3d-пространстве идентичных частей КР, имеющих форму параллелипипедов.
- Какие силы связывают атомы (молекулы, ионы) в едином комплексе?
- Взаимодействие между микрочастицами, в результате которого образуются молекулы и ТТ, называют **химической связью**. Химическая связь осуществляется посредством **валентных электронов** (находящихся на внешних электронных оболочках атомов). Независимо от природы сил, возникающих при сближении частиц, характер взаимодействия между атомами остается одинаковым: отталкивание на малых расстояниях и притяжение на больших (см. график).



а

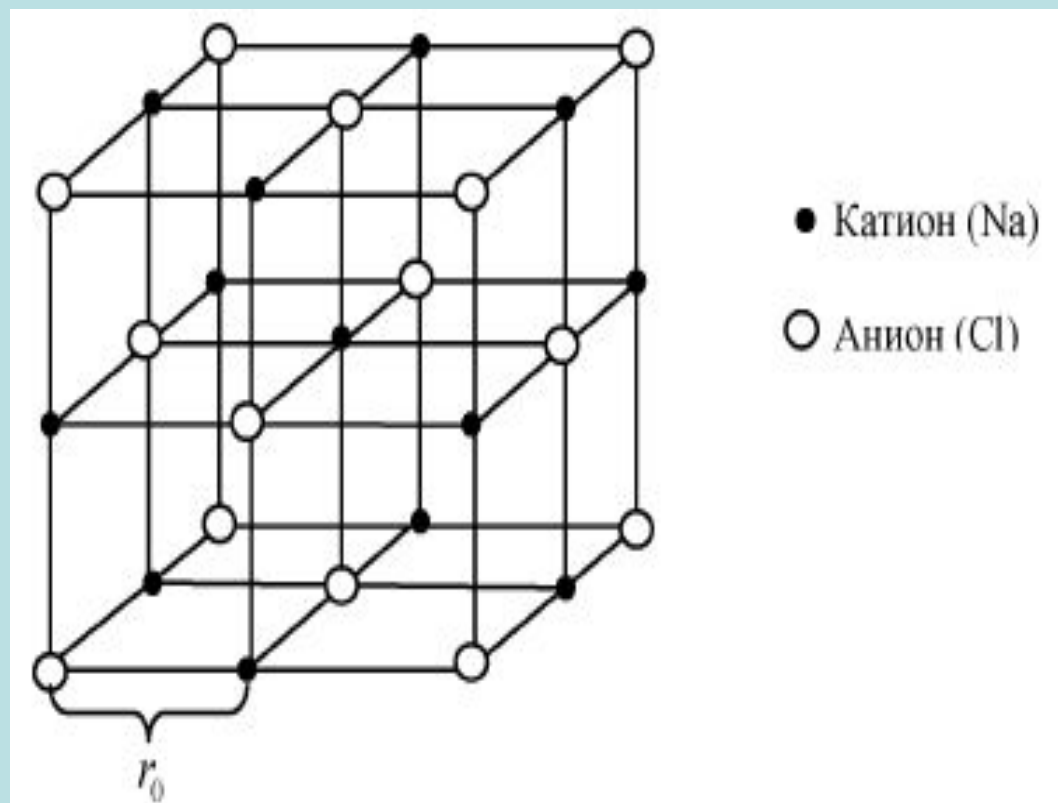


б

Энергия (а) твердеющего тела как функции расстояния между атомами. Минимум кривой соответствует равновесному расположению атомов ($r = r_0$). Сила (б) взаимодействия атомов твердого тела как функция расстояния между атомами. На равновесном расстоянии силы отталкивания и притяжения уравновешиваются.

Ионная связь

- Ионные кристаллы состоят из заряженных ионов. Кулоновское отталкивание между одноименными ионами меньше кулоновского притяжения разноименных.
- Ионная связь характерна для соединений металлов с неметаллами (NaCl, электрон от Na переходит к Cl).



Ковалентная связь

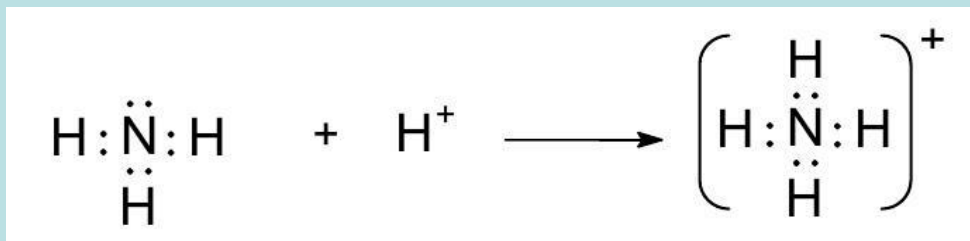
- Ковалентная связь образуется с помощью электронной пары, общей для двух атомов.
- Такая связь образуется, как правило, между неметаллами. Атомы неметалла имеют большую электроотрицательность (т.е. способность в молекуле смещать к себе общие электрон-ные пары). Они притягивают электроны другого атома и стремятся завершить внешний слой. Но и другой атом неметалла хорошо удерживает свои электроны и пытается присоединить чужие. Поэтому неметаллы не теряют электроны, а делят их друг с другом. Эти общие электроны большую часть времени движутся в пространстве между атомными ядрами. Они притягивают положительно заряженные ядра и удерживают атомы вместе.
- Связь может быть полярной и неполярной.
- Ковалентная связь - направленная.

Механизмы образования ковалентной связи

- Общая электронная пара образуется разными способами.
- **Обменный механизм:** каждый атом предоставляет для ковалентной связи один неспаренный (по спину) электрон, и таким образом общая пара состоит из электронов разных атомов.



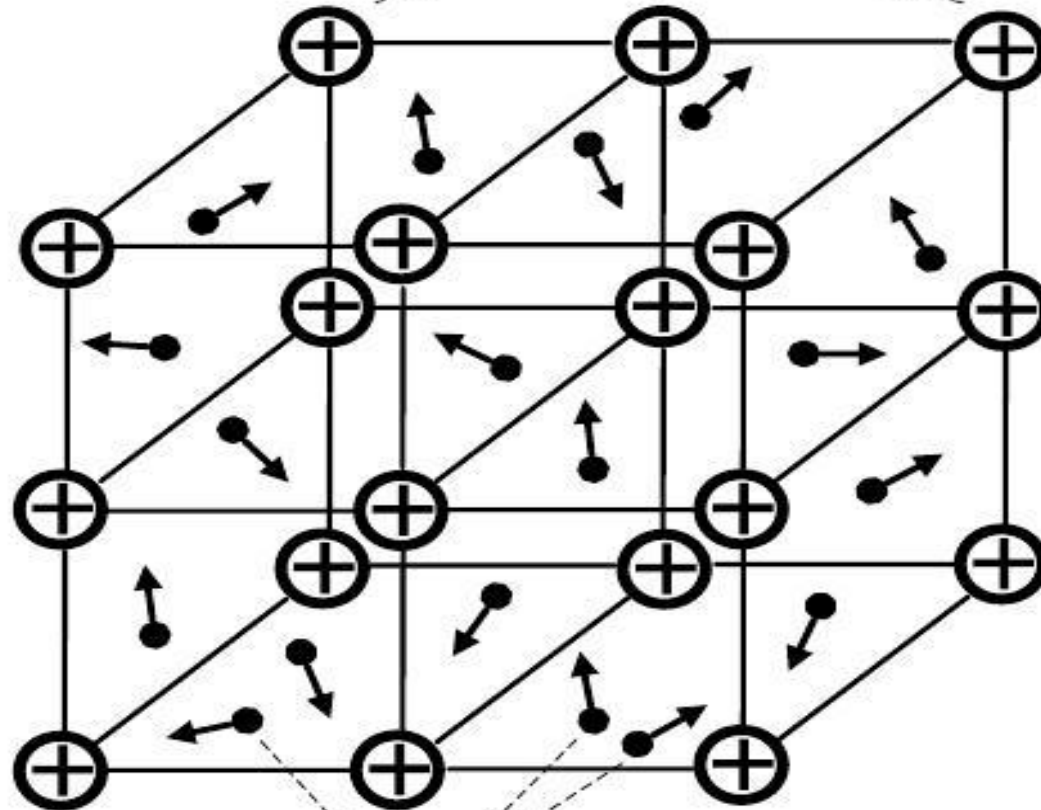
- **Донорно-акцепторный механизм:** один из атомов имеет неподеленную электронную пару, а другой атом – свободную орбиталь. Электронная пара занимает эту орбиталь и становится общей для атомов. Электроны дает атом-донор, а второй атом выступает как акцептор, предоставляя свою атомную орбиталь (катион аммония).



Металлическая связь

- **Металлическая связь** образуется в результате притяжения катионов металла к электронам, общим для всех атомов.
- Металлы имеют маленькую электроотрицательность. Атомы металла не присоединяют дополнительные электроны, но легко отдают свои валентные электроны и превращаются в катионы. Таким образом, кристалл металла состоит из катионов и потерянных атомами электронов. Эти электроны принадлежат одновременно всем атомам и свободно движутся в кристалле, притягивая положительно заряженные катионы металла и удерживая их вместе. Так образуется металлическая связь.
- Металлическая связь, как и ионная, – это ненаправленная связь: каждый атом металла окружает себя максимальным числом других атомов.

катионы



электроны

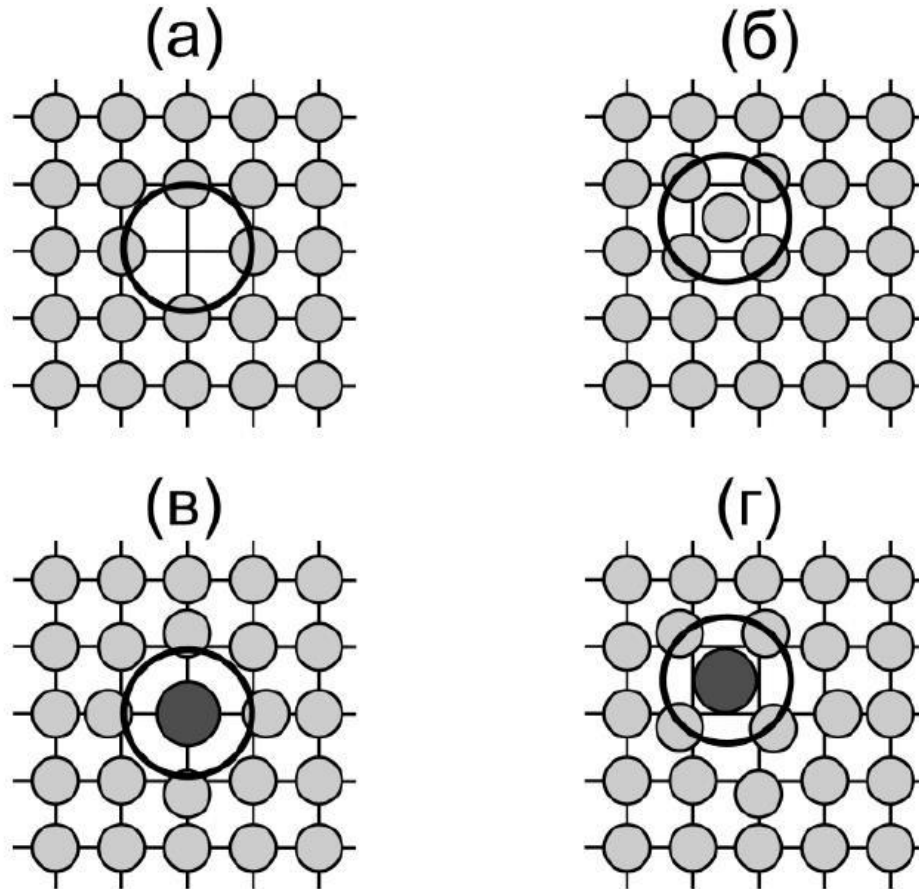
Молекулярная связь

- Молекулярная связь обусловлена взаимодействием между молекулами, образующими молекулярный кристалл. Это взаимодействие поддерживается ван-дер-ваальсовскими силами, удерживающими атомы соседних молекул в определенном пространственном положении, когда в любой момент времени электроны соседних молекул максимально удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам ядер соседних молекул. Атомы внутри молекулы объединены ковалентными связями.

Реальный кристалл. Дефекты структуры

- Реальный кристалл отличается от идеального ограниченностью в пространстве и наличием дефектов структуры.
- Дефекты структуры делятся по своей пространственной размерности:
 - точечные (0d);
 - линейные (1d);
 - плоскостные (2d).

Точечные дефекты

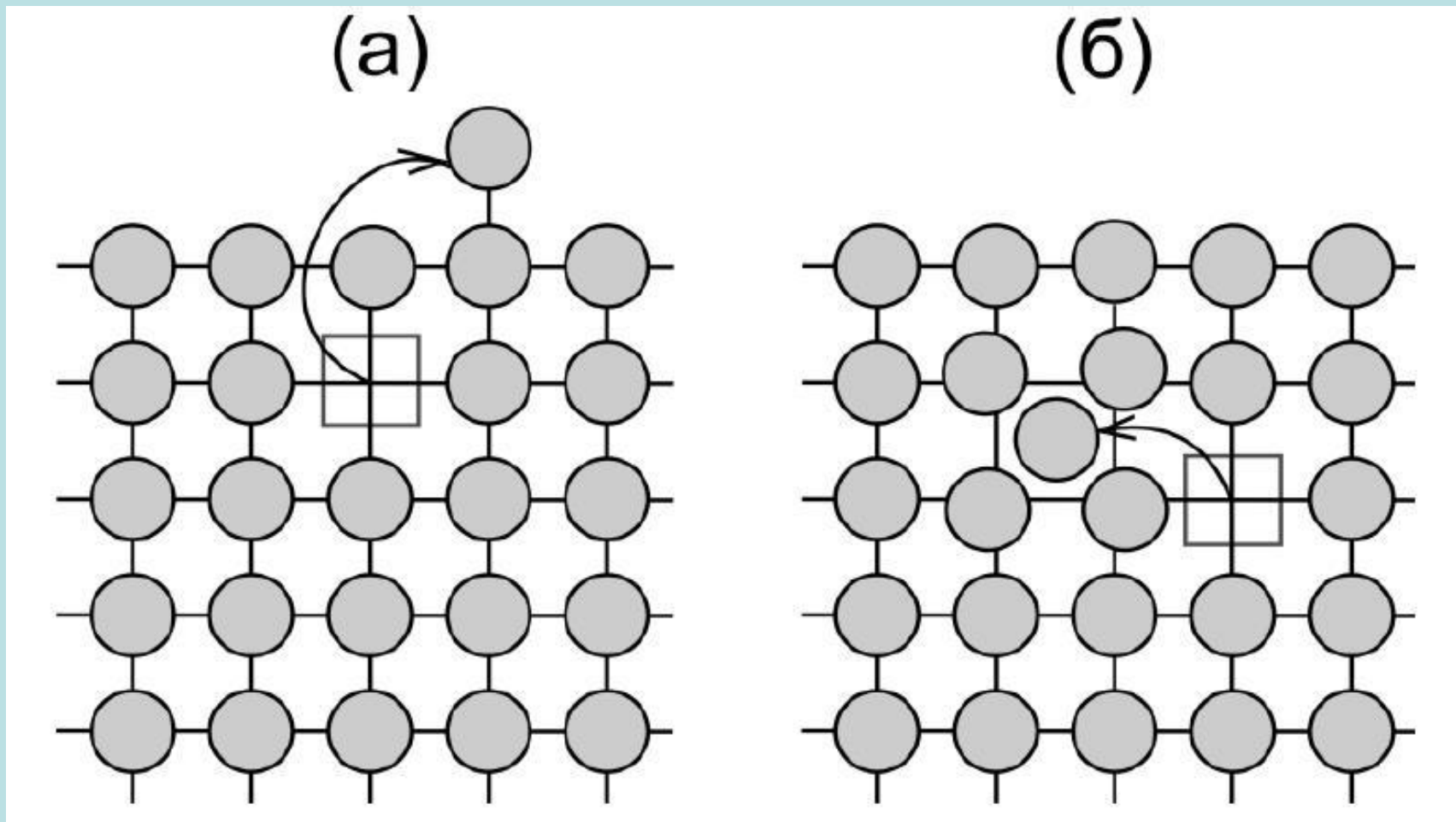


Точечные дефекты: (а) вакансия, (б) атом внедрения, (в) примесный атом замещения, (г) примесный атом внедрения

- Од-дефекты могут быть собственными (структурными) и примесными. К собственным дефектам относятся вакансии и межузельные атомы, к примесным - атомы примеси, замещающей или внедренной.
- В состоянии теплового равновесия в кристалле всегда присутствует некоторое количество вакансий, которые образуются в результате теплового движения атомов.
- Простейший тип точечных дефектов возникает (дефекты Шоттки) возникают, когда некоторые атомы КР перемещаются из глубины кристалла на его поверхность, образуя вакансию. Пусть N - количество узлов решетки, n_s - количество вакансий, E_s - энергия, затраченная на перемещение атома на поверхность. Тогда, при $N \gg n_s$ справедливо распределение

$$n_s = N \exp \left(-\frac{E_s}{kT} \right)$$

Образование вакансий по механизму Шоттки (а) и по Френкелю (б)



- Ионный кристалл могут покидать сразу два иона: «+» и «-», образуя пару вакансий. В этом случае предыдущая формула заменяется на

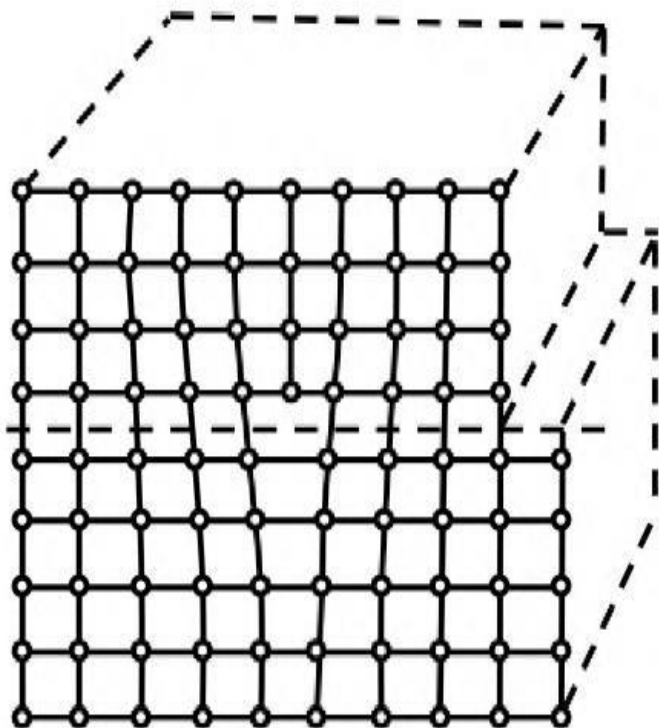
$$n_{sp} = N \exp \left(-\frac{E_p}{2kT} \right)$$

- где E_p - энергия образования пары.
- Дефекты Френкеля возникают, когда атомы кристаллической решетки, нарушая ее регулярность, перемещаются в междоузельные промежутки. Пусть E_{fr} - энергия такого перемещения, N - количество узлов решетки, N' - число междоузлий. Тогда концентрация дефектов Френкеля рассчитывается по формуле

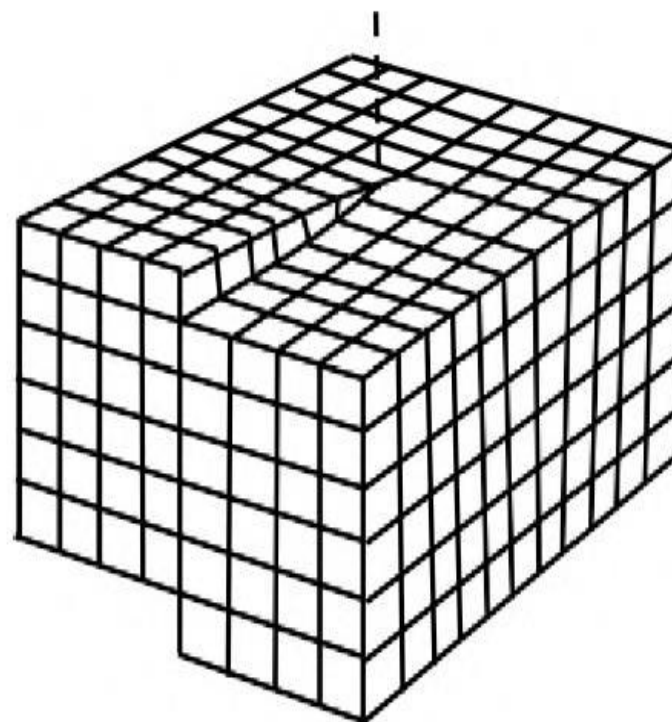
$$n_{fr} = (NN')^{1/2} \exp \left(-\frac{E_{fr}}{2kT} \right)$$

Линейные дефекты

- К линейным дефектам КР относятся дислокации. Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая.



Краевая дислокация



Винтовая дислокация

3d - дефекты

Объемные дефекты:

1. поры в ТТ;
2. включение другой фазы.

Структурно-чувствительные свойства твердых тел

Физические свойства твёрдого тела, определяемые наличием дефектов в реальном кристалле, называется структурно-чувствительными свойствами.

Практически все физические свойства кристаллов являются структурно-чувствительными в той или иной степени: плотность, прочность, электропроводность и т.д

Металлическое и неметаллическое состояния твердых тел

В ряду материалов, известных человеку и широко используемых им в своей жизни и деятельности, металлы всегда занимали особое место. Подтверждение этому: и в названиях эпох (золотой, серебряный, бронзовый, железный века), на которые греки делили историю человечества: и в археологических находках металлических изделий (кованые медные украшения, сельскохозяйственные орудия); и в повсеместном использовании металлов и сплавов в современной технике.

Причина этого - в особых свойствах металлов, выгодно отличающих их от других материалов и делающих во многих случаях незаменимыми:

- «металлический блеск» (хорошая отражательная способность);
- пластичность;
- высокая теплопроводность;
- высокая электропроводность.

- Эти свойства обусловлены особенностями строения металлов. Согласно теории металлического состояния, металл представляет собой вещество, состоящее из положительных ионов, вокруг которых по орбиталям вращаются электроны. На последнем уровне число электронов невелико и они слабо связаны с ядром. Эти электроны имеют возможность перемещаться по всему объёму металла, т.е. принадлежать целой совокупности атомов.
- Таким образом, пластичность, теплопроводность и электропроводность обеспечиваются наличием «электронного газа».
- Все металлы, затвердевающие в нормальных условиях, представляют собой кристаллические вещества.