

Министерство образования Российской Федерации  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ»

Факультет электроники  
Кафедра микроэлектроники

# Материаловедение

доц. Лазарева Н.П.

тема 3

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ



# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Кристаллы

**Анизотропия и симметрия физических свойств** являются наиболее характерными особенностями кристаллов, обусловленными симметрией их внутреннего строения.

При описании внутренней структуры кристаллов обычно пользуются понятием **кристаллической решетки**, которая представляет собой **регулярную пространственную сетку, узлам которой соответствуют атомы, ионы или молекулы, образующие кристалл.**

В периодической решетке всегда можно выделить **элементарную ячейку**, транслируя которую в пространстве легко получить представление о структуре всего материала.

В анизотропной кристаллической среде удобно ориентироваться с помощью трехмерной системы координат, выбираемой в соответствии с симметрией кристалла. **В общем случае это косоугольные координаты** с неодинаковыми масштабными отрезками по осям:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .

Направления кристаллографических осей координат соответствуют направлениям ребер элементарной ячейки, а масштабные отрезки по осям – длинам этих ребер.

Решетка, построенная путем параллельного переноса (трансляции) какого-либо узла по трем направлениям, называется **трансляционной решеткой**.

В 1848 г. французский кристаллограф О. Бравэ доказал, что существует всего 14 типов трансляционных решеток, отличающихся друг от друга соотношением длин и взаимной ориентацией ребер элементарной ячейки кристалла.

Эти пространственные решетки получили название **решеток Бравэ**.

Элементарные ячейки, содержащие частицы только в вершинах транслируемого параллелепипеда, называют **простыми или примитивными**.



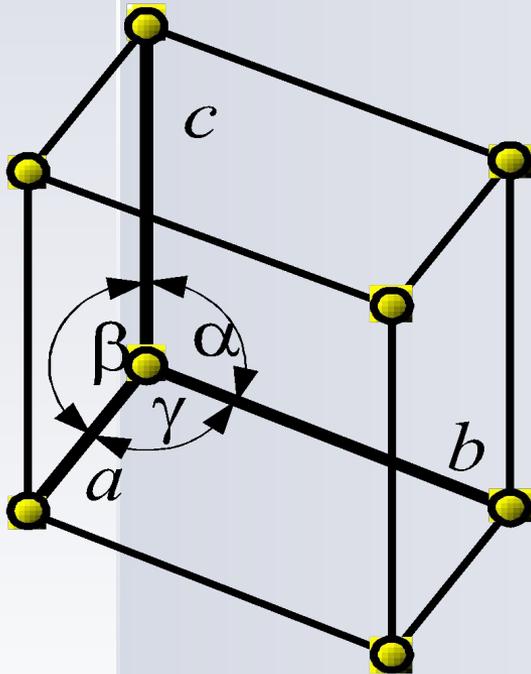
# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Кристаллы

Характеристика трансляционных групп пространственных решеток  
Бравэ

во взаимосвязи с кристаллическими системами

*I*



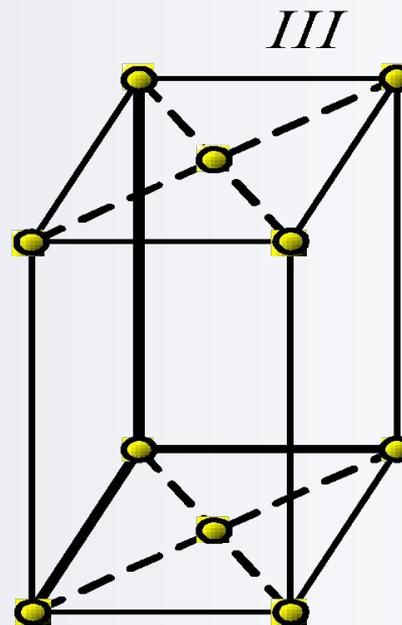
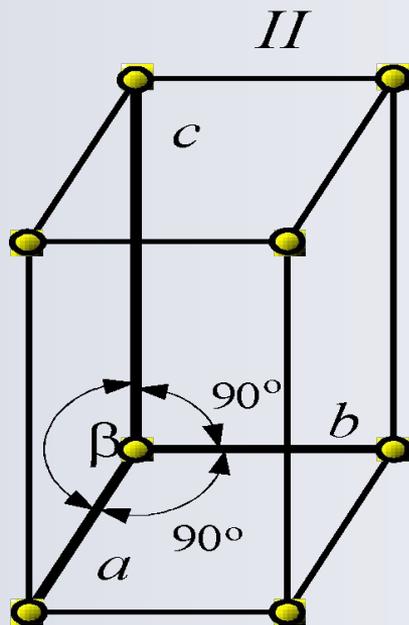
Кристаллическая система (сингония)	Пространственная решетка	Трансляционная группа
1. Триклинная	<i>I</i> – простая	$a \neq b \neq c ;$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Кристаллы

Характеристика трансляционных групп пространственных решеток Бравэ во взаимосвязи с кристаллическими системами



Кристаллическая система (сингония)	Пространственная решетка	Трансляционная группа
<b>2. Моноклинная</b>	<i>II</i> – простая <i>III</i> – базоцентрированная	$a \neq b \neq c$ ; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ; $\beta \neq 90^\circ$

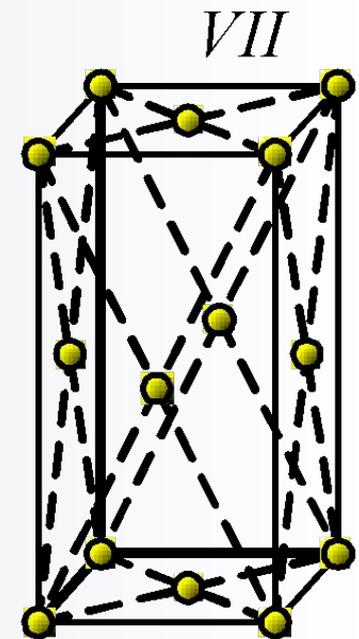
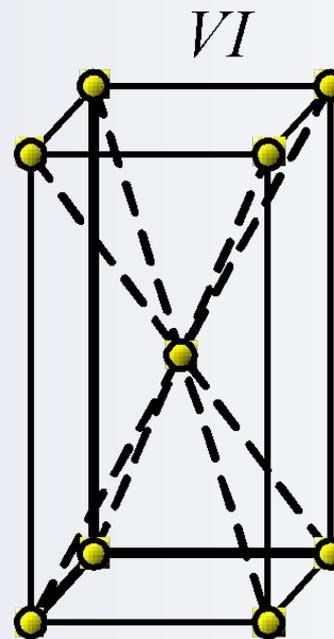
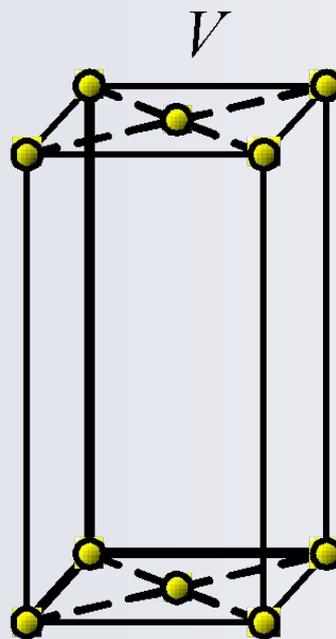
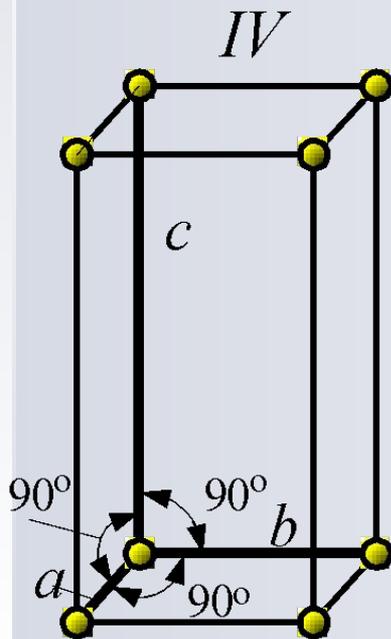


# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Кристаллы

### Характеристика трансляционных групп пространственных решеток Бравэ

Кристаллическая система (сингония)	Пространственная решетка	Трансляционная группа
<b>3. Ромбическая (орторомбическая)</b>	<i>IV</i> – простая <i>V</i> – базоцентрированная <i>VI</i> – объемноцентрированная <i>VII</i> – гранецентрированная	$a \neq b \neq c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



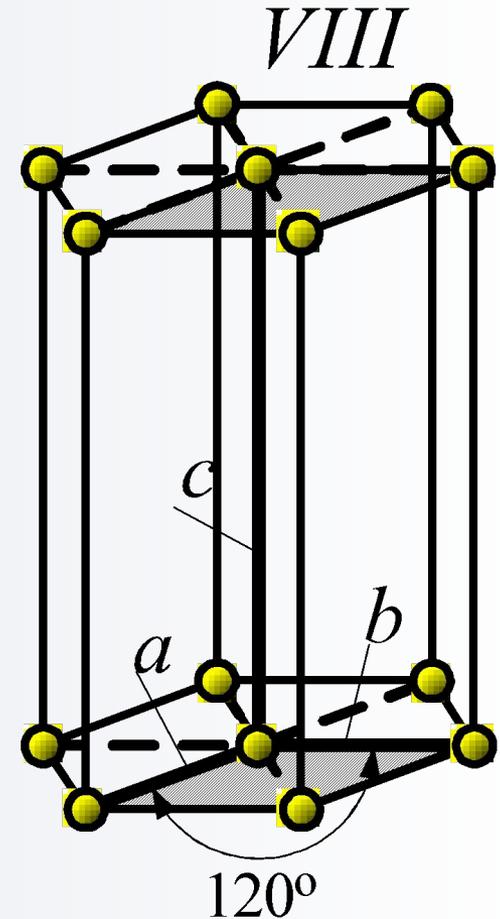


# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Кристаллы

Характеристика трансляционных групп пространственных решеток Бравэ во взаимосвязи с кристаллическими системами

Кристаллическая система (сингония)	Пространственная решетка	Трансляционная группа
4. Гексагональная	<i>VIII</i> – простая	$a = b \neq c ;$ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$



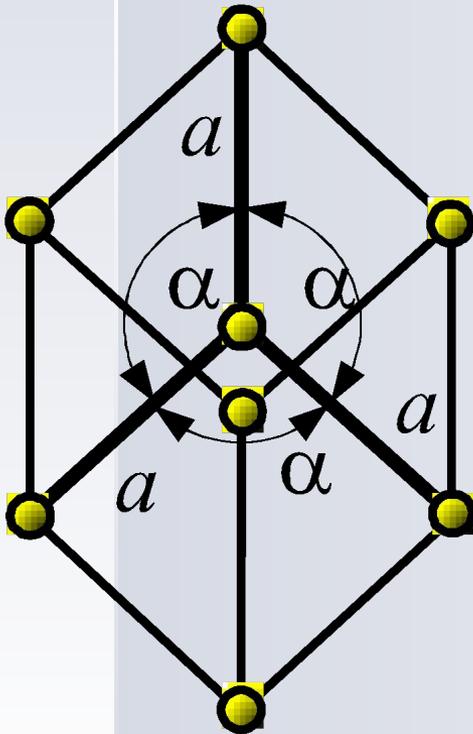


# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Кристаллы

Характеристика трансляционных групп пространственных решеток Бравэ  
во взаимосвязи с кристаллическими системами

*IX*



Кристаллическая система (сингония)	Пространственная решетка	Трансляционная группа
<b>5. Тригональная (ромбоэдрическая)</b>	<i>IX</i> – ромбоэдрическая (примитивная)	$a = b = c ;$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



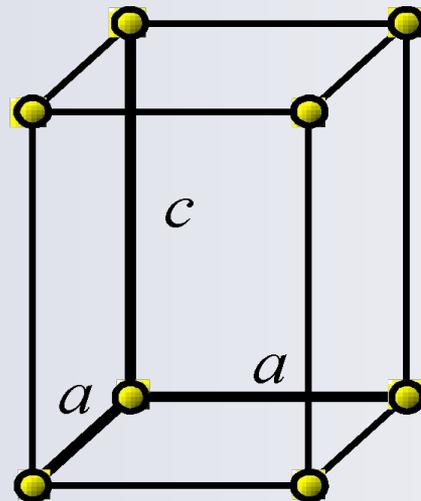
# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Кристаллы

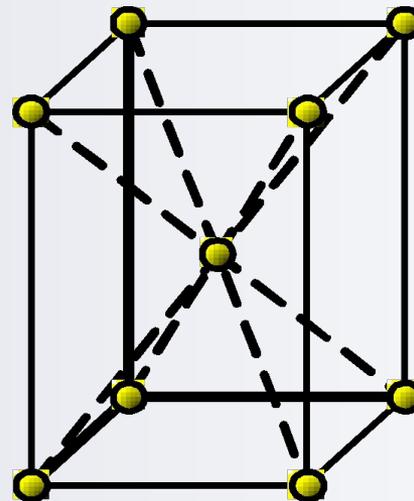
Характеристика трансляционных групп пространственных решеток Бравэ во взаимосвязи с кристаллическими системами

Кристаллическая система (сингония)	Пространственная решетка	Трансляционная группа
<b>6. Тетрагональная</b>	X – простая XI – объемноцентрированная	$a = b \neq c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

X



XI



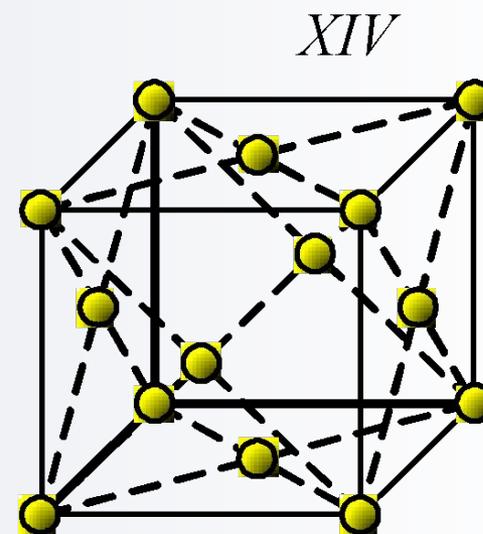
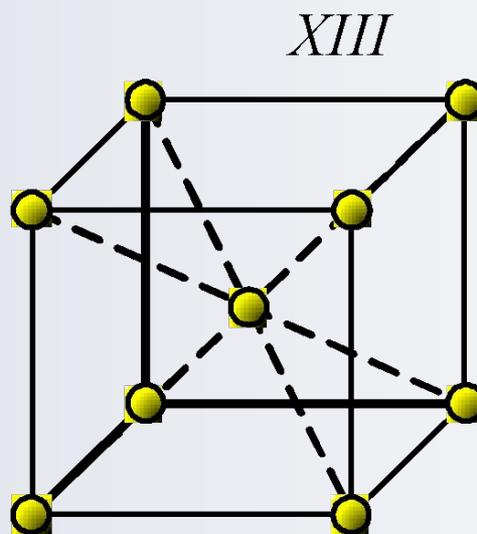
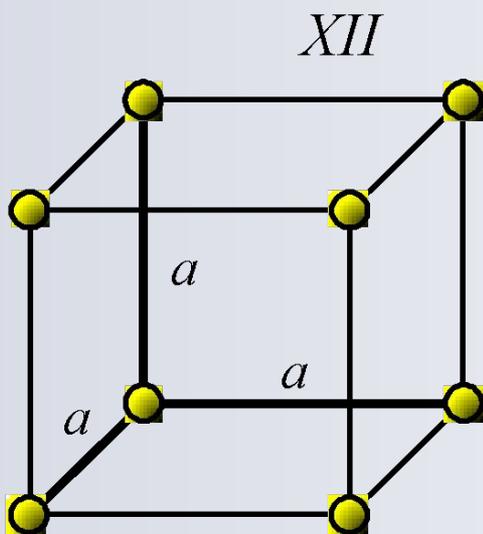


# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Кристаллы

Характеристика трансляционных групп пространственных решеток Бравэ

Кристаллическая система (сингония)	Пространственная решетка	Трансляционная группа
7. Кубическая	<i>XII</i> – простая <i>XIII</i> – объемно-центрированная <i>XIV</i> – гранецентрированная	$a = b = c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Число атомов, содержащееся в элементарной кристаллической ячейке твердого тела называют кратностью кристаллической ячейки  $k$

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ



## Характеристика химических связей в различных кристаллических веществах

Тип Химической связи	Название вещества	Тип кристаллической структуры	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи		Температура плавления, К
				кДж/моль	эВ / атом	
Ковалентная (гомеополярная) связь	Алмаз	Кубическая	1,544	711	7,38	4300
	Кремний	Тип алмаза	2,352	445,6	4,64	1687
	Карбид кремния	Гексагональная	1,888	1184	12,33	4320
	Германий	Тип алмаза	2,450	371,5	3,87	1209
Ионная (гетерополярная) связь	NaCl	Кубическая	2,820	758,6	7,90	1074
	KCl	Типа NaCl	3,147	693,7	7,22	1044
	AgBr	«	2,88	518,5	5,4	697
	BaF <sub>2</sub>	Флюорит	2,69	1628,6	17,3	1563
Металлическая связь	Алюминий	Г.ц.к.	2,863	320,7	3,34	933
	Железо	О.ц.к.	2,482	411,9	4,29	1813
	Медь	Г.ц.к.	2,556	337,1	3,50	1356
	Натрий	О.ц.к.	3,716	108,8	1,13	371
	Серебро	Г.ц.к.	2,89	285,1	2,96	1234
Молекулярная связь (связь Ван-дер-Ваальса)	Неон	Г.ц.к	3,13	1,88	0,02	24
	Аргон	«	3,76	7,74	0,08	84
	Ксенон	«	4,35	16,0	0,166	161
	Хлор	Тетрагональная	4,34	28,9	0,3	171
	Метан	Г.ц.к.	—	10,8	0,11	90



# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Кристаллы

Кристаллические материалы могут существовать как в форме крупных монокристаллов или достаточно тонких монокристаллических слоев, нанесенных на подложку, так и в виде поликристаллических веществ, представляющих собой совокупность большого числа сросшихся друг с другом сравнительно мелких кристаллических зерен (кристаллитов).

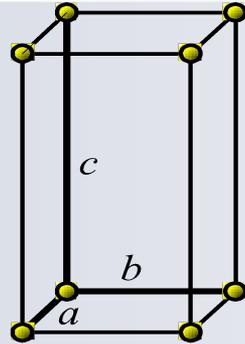
Под **монокристаллом** понимают однородное твердое тело периодического строения без явных макродефектов структуры, вызывающих нарушение дальнего порядка в расположении атомов, ионов или молекул.

В случае **поликристалла** в пределах каждого зерна также сохраняется упорядоченность структуры, однако регулярное расположение частиц нарушается на границах раздела, при переходе от одного зерна к другому. **Граница между зернами представляет собой переходной слой толщиной  $1 \div 5$  нм.** Вследствие хаотической ориентации зерен в поликристаллических веществах отсутствует анизотропия физических свойств.

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Индексы Миллера

(Кристаллографические индексы)



Кристаллографические плоскости

Кристаллографические направления

Кристаллографические системы координат

$X, Y, Z$  – кристаллографические оси координат

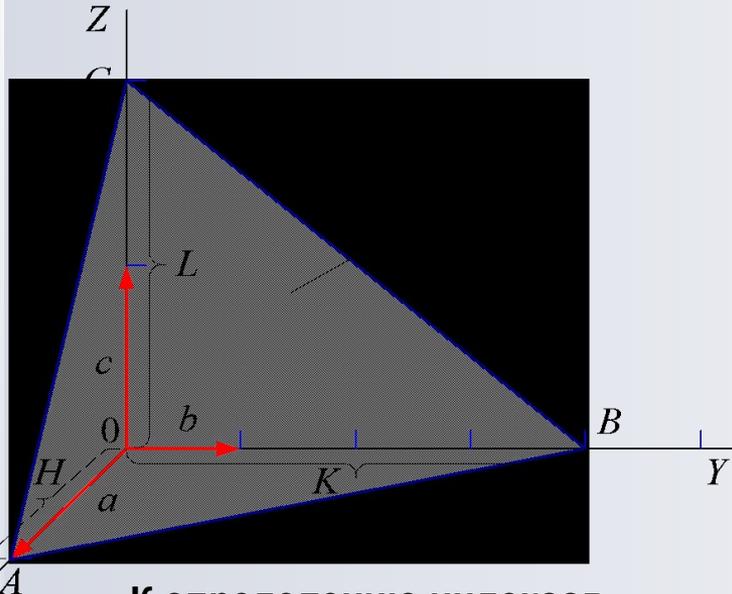
$a, b$  и  $c$  – масштабные единицы соответствуют длинам ребер элементарной ячейки – длинам периодов трансляции

$$OA=1a; OB=4b; OC=2c$$

по всем осям периоды трансляции

приняты за единицу

Индексы Миллера ( $hkl$ ) для данной кристаллографической плоскости представляются в виде решения уравнения плоскости, пересекающей оси координат, в отрезках: (412)



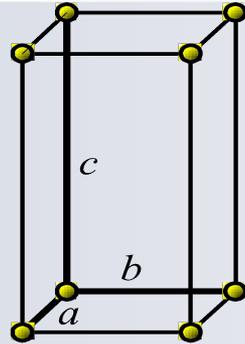
К определению индексов Миллера

X

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Индексы Миллера

(Кристаллографические индексы)



Кристаллографические плоскости

Кристаллографические направления

Кристаллографические системы координат

$X, Y, Z$  – кристаллографические оси координат

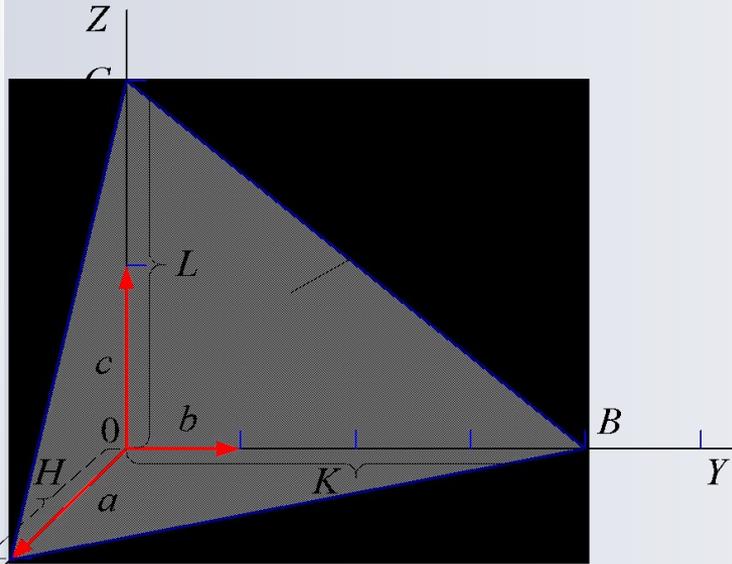
$a, b$  и  $c$  – масштабные единицы соответствуют длинам ребер элементарной ячейки - длинам периодов трансляции

$$OA=1a; OB=4b; OC=2c$$

по всем осям периоды трансляции

приняты за единицу

Индексы Миллера ( $hkl$ ) для данной кристаллографической плоскости представляются в виде решения уравнения плоскости, пересекающей оси координат, в отрезках: (412)

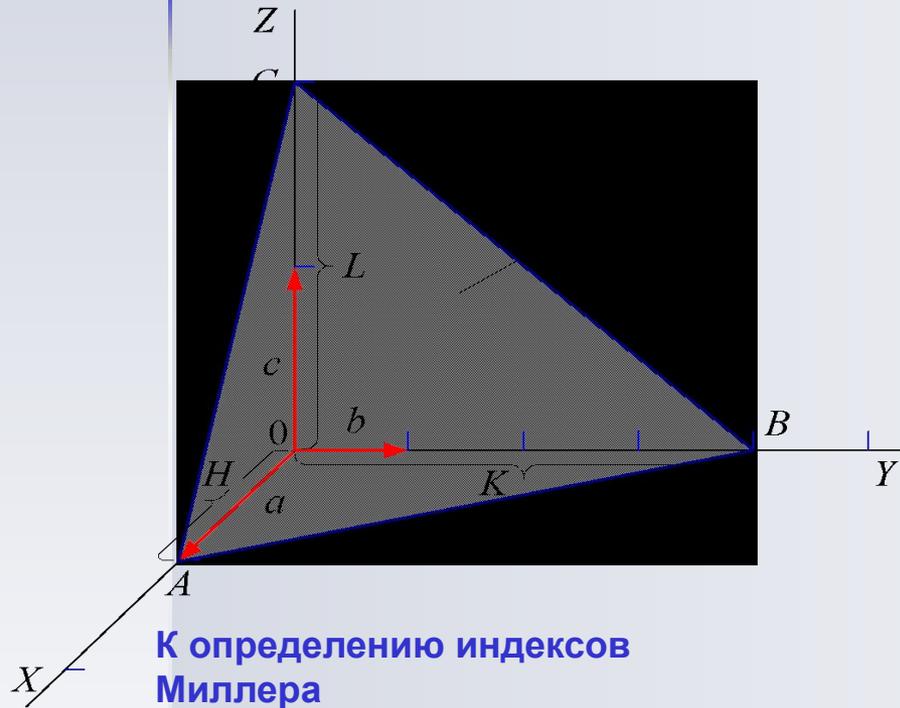


К определению индексов Миллера

X

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Индексы Миллера



Чтобы определить индексы Миллера какой либо кристаллографической плоскости необходимо:

- взять обратные значения координат точек пересечения плоскости ( $A$ ,  $B$  и  $C$ ) с осями координат ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ) отрезков  $OA$ ,  $OB$  и  $OC$ , выраженные в единицах периодов трансляции  $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ;

- привести к общему знаменателю (в нашем случае это «4»);

- дополнительные множители и будут индексами Миллера

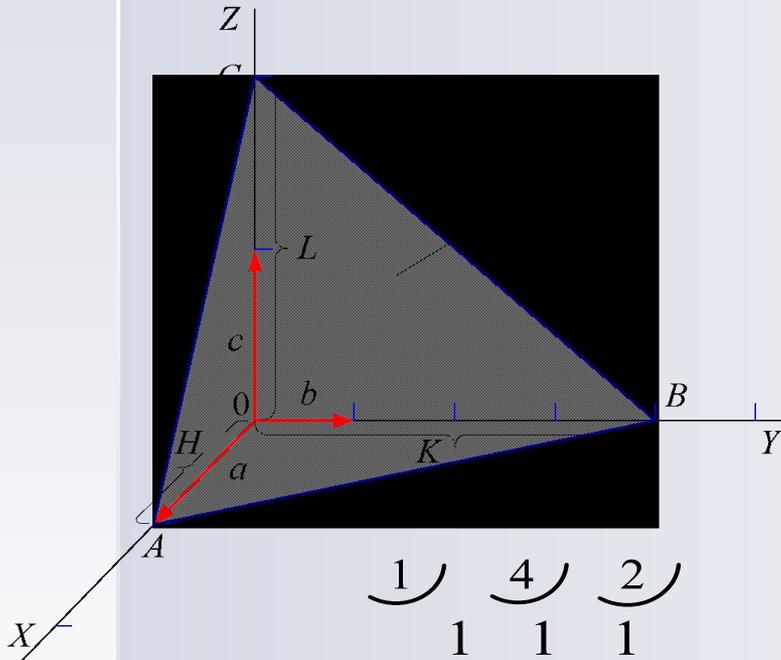
$$\overset{4}{1}, \overset{1}{4}, \overset{2}{2}$$

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Индексы Миллера



К построению  
кристаллографической плоскости  
по значениям определению  
индексов Миллера



$$\left( \frac{1}{4}, \frac{1}{1}, \frac{1}{2} \right)$$

Чтобы построить какую либо кристаллографическую плоскость по индексам Миллера  $(hkl)$  необходимо решить обратную задачу:

- взять значения, обратные индексам Миллера

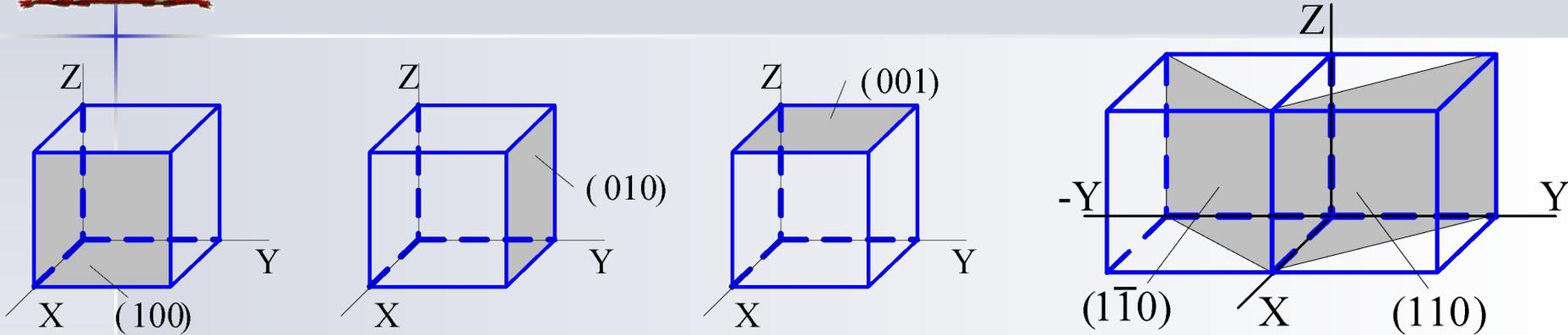
$$\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l} \rightarrow \frac{1}{4}, \frac{1}{1}, \frac{1}{2}$$

- привести к общему знаменателю. Дополнительные множители и будут координатами точек пересечения плоскости с осями координат  $X, Y, Z$ , выраженными в единицах периодов трансляции :

$$OA=1a ; OB=4b ; OC=2c$$

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Индексы Миллера



Примеры индцирования кристаллографических плоскостей в кубической решетке с помощью индексов Миллера.

Когда индицируемая плоскость параллельна какой-либо из координатных осей, индекс, соответствующий этой оси, обращается в ноль.

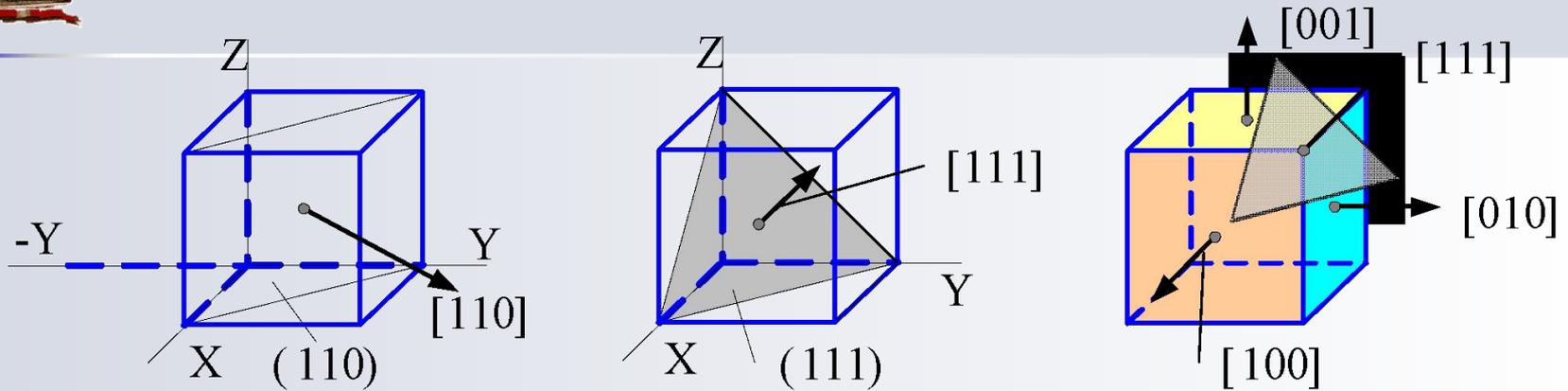
Так в кубических кристаллах плоскость  $(110)$  параллельна оси  $Z$ , а плоскость  $(100)$  одновременно параллельна осям  $Y$  и  $Z$ .

При отрицательных координатах узловых точек  $A$ ,  $B$  или  $C$  отвечающие им **индексы Миллера** также становятся отрицательными, однако знак «минус» ставят не впереди индекса, а над ним.

Например, грани куба  $(100)$  и  $(\bar{1}00)$  ориентированы параллельно друг другу, но расположены по разные стороны относительно плоскости  $YZ$ .

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Индексы Миллера



Примеры индцирования кристаллографических плоскостей и направлений в кубической решетке с помощью индексов Миллера.

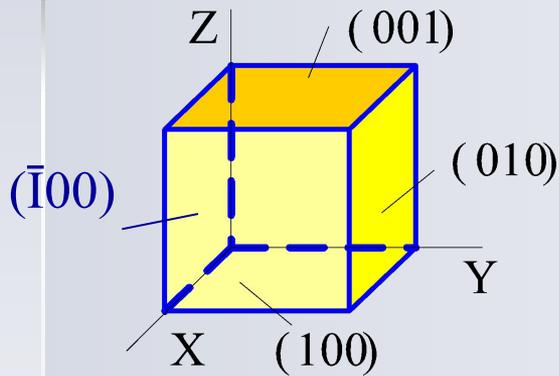
Для описания кристаллографических направлений применяют индексы в виде набора наименьших целых чисел, относящихся между собой как проекции вектора, параллельного данному направлению. Индексы направлений заключают в квадратные скобки.

В кубических кристаллах направления и плоскости с одинаковыми индексами взаимно перпендикулярны друг другу.

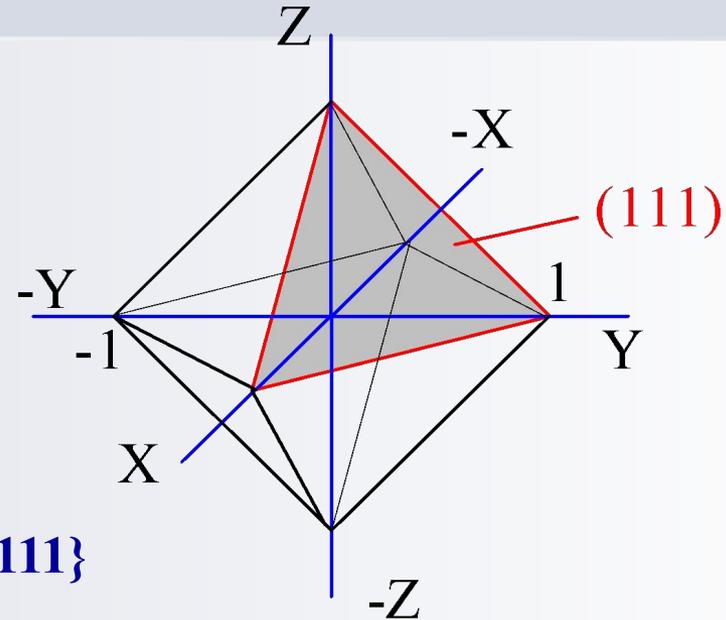
Положительное направление оси  $X$  индцируют как  $[100]$ , оно является нормалью к плоскости  $(100)$ . Положительное направление оси  $Y$  обозначают символом  $[010]$ , отрицательное направление оси  $Z$  –  $[00\bar{1}]$ , диагональ куба –  $[111]$  и т.д.

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Индексы Миллера



$\{100\}$



$\{111\}$

Плоскости, различающиеся индексами Миллера, но эквивалентные в кристаллографическом и физическом смысле в соответствии с симметрией кристалла называют эквивалентными плоскостями.

**В кубических решетках эквивалентными являются грани  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$  и  $(00\bar{1})$ .**

**Семейство эквивалентных плоскостей обозначаются индексами Миллера, заключенным в фигурные скобки, например,  $\{100\}$  или  $\{111\}$ . Последнее семейство включает в себя восемь плоскостей, образующих при пересечении правильный октаэдр**

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

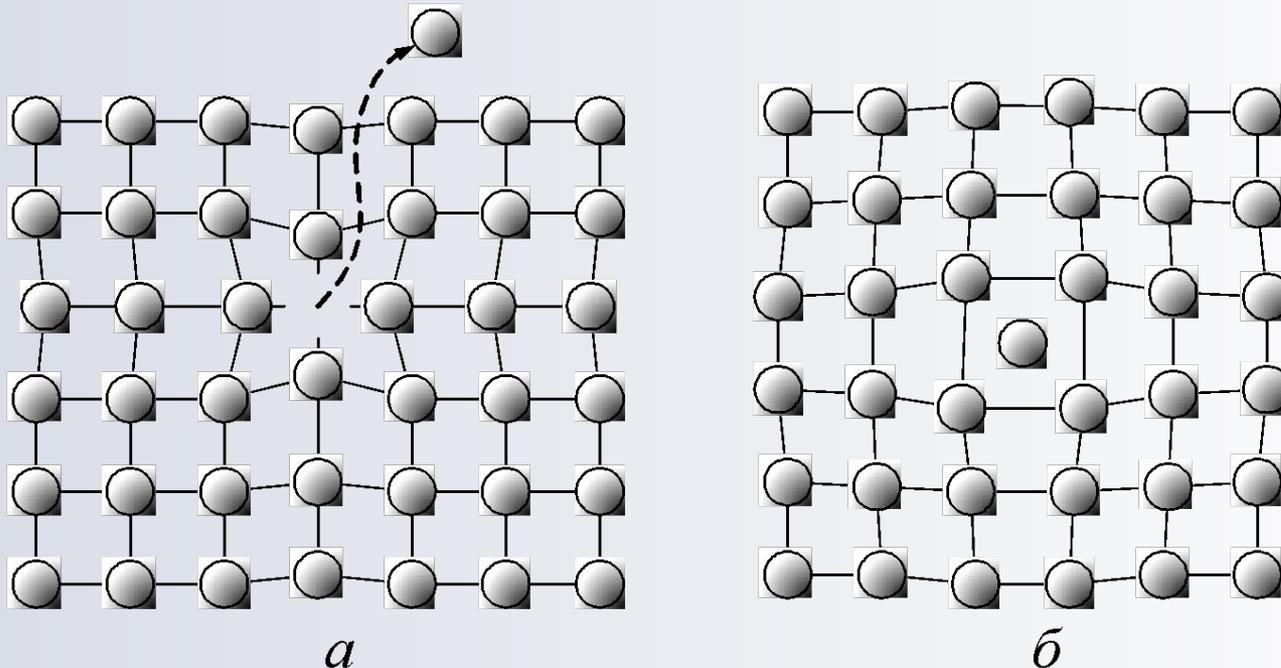


## Дефекты в строении твердых тел.

*Динамические* – тепловые колебания атомов

*Статические* – нарушения идеальности кристаллической решетки

Точечные дефекты структуры кристаллической решетки:



**а** – свободный узел решетки (вакансия);

**б** – собственный атом в междоузлии;

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ



## Дефекты в строении твердых тел.

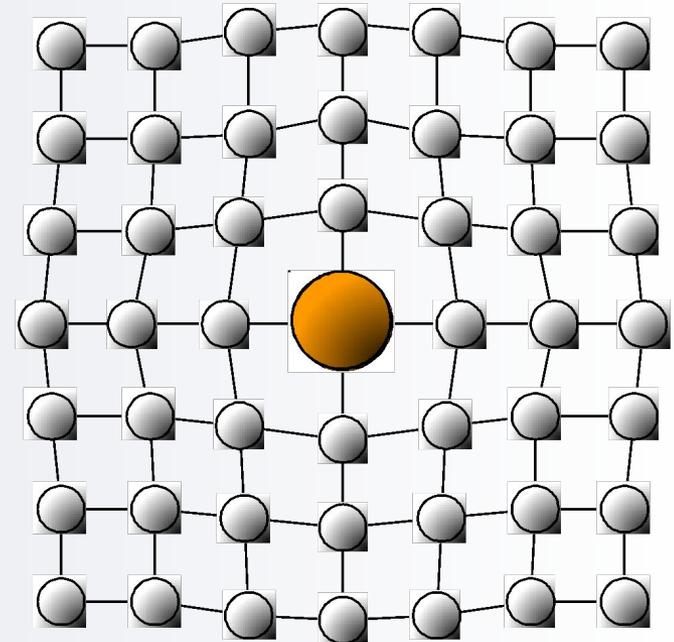
*Динамические* - тепловые колебания атомов

*Статические* – нарушения идеальности кристаллической решетки

Относительная концентрация точечных дефектов в реальных кристаллах, как правило, невелика, **но** их влияние на физические свойства материалов оказывается весьма существенным.

**Содержание некоторых примесей в количестве тысячных долей атомного процента может вызвать изменение удельного электрического сопротивления полупроводниковых кристаллов в  $10^5 - 10^6$  раз.**

Точечные дефекты  
структуры  
кристаллической решетки



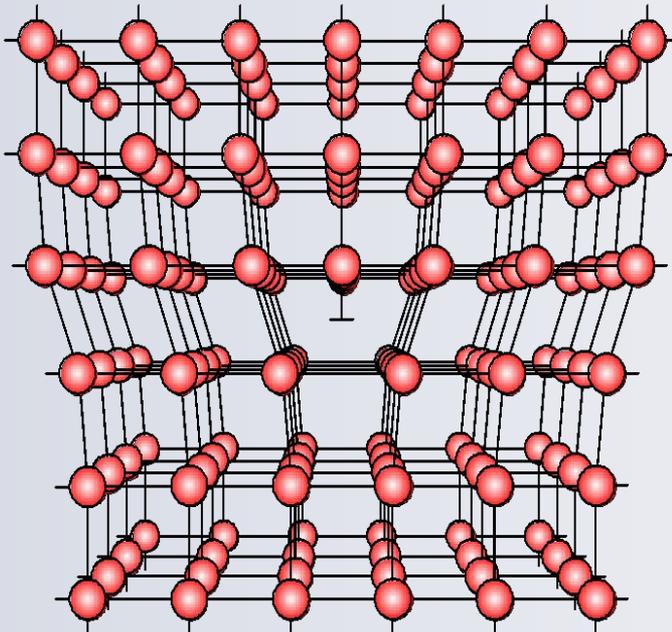
чужеродный атом в узле  
решетки (атом примеси)



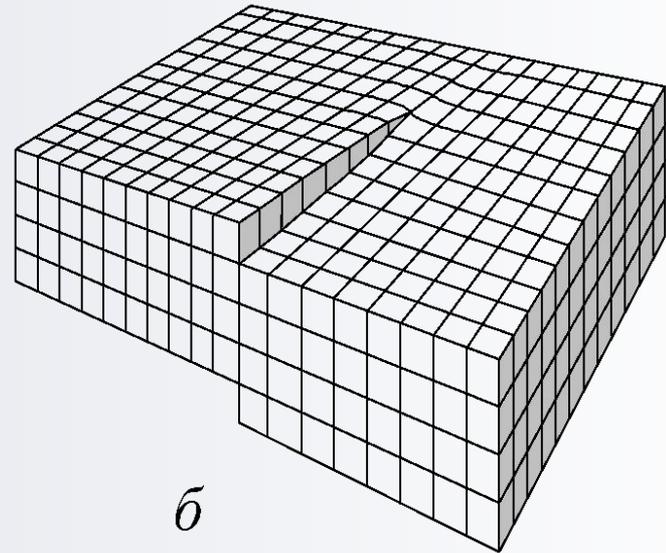
# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Дефекты в строении твердых тел.

Протяженные дефекты структуры кристаллической решетки:



*a*



*б*

*a* – перспективное изображения расположения атомов вблизи краевой дислокации в кубической решетке;

*б* – модель винтовой дислокации

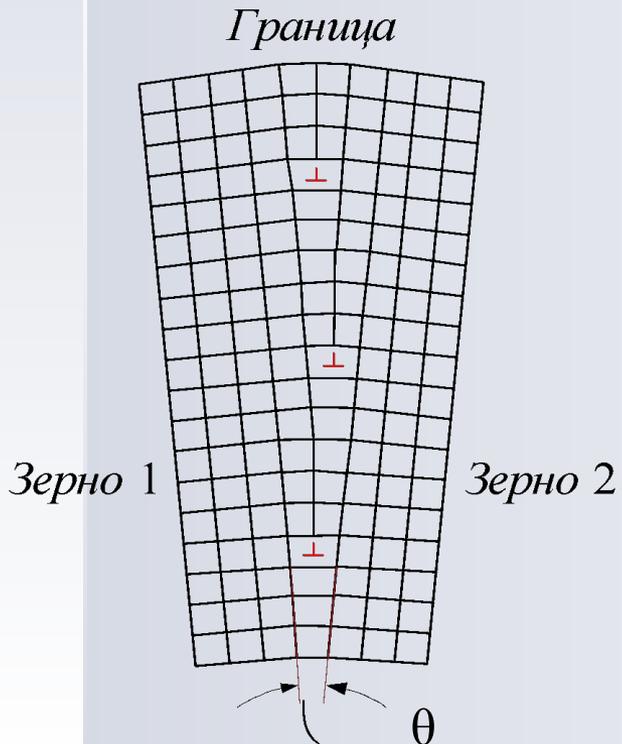
# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ



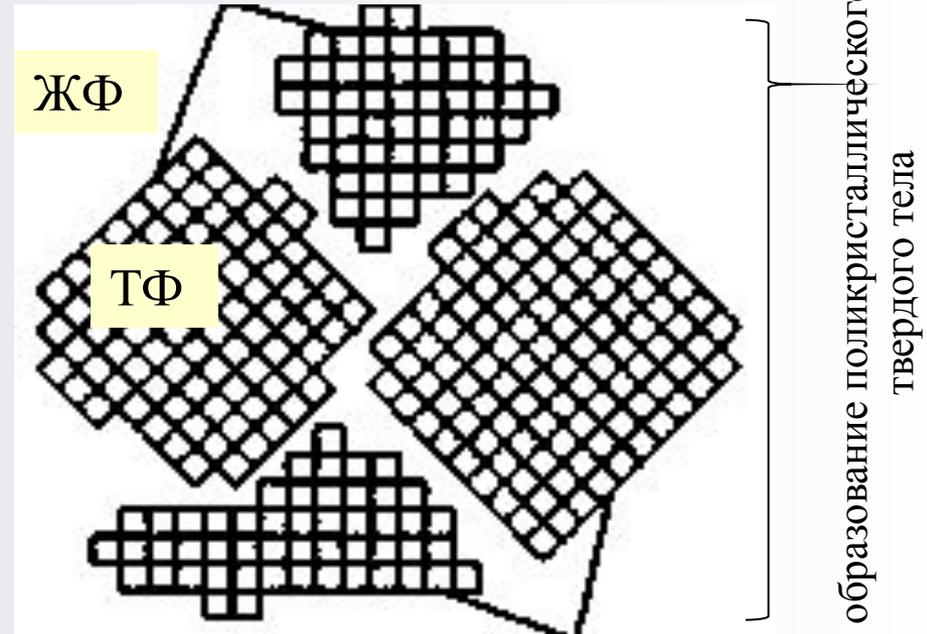
## Дефекты в строении твердых тел.

Протяженные дефекты структуры кристаллической решетки:

Граница двух сросшихся зерен, разориентированных относительно друг друга на малый угол  $\theta$ .



Кристаллические зерна (кристаллиты)



Кристаллические зерна

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Полиморфизм



**Полиморфизм** – способность твердых веществ образовывать две и более кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Отвечающие им кристаллические структуры называют полиморфными формами или аллотропными модификациями вещества.

Модификацию, устойчивую при нормальной и более низкой температуре, обозначают буквой  $\alpha$ ; модификации, устойчивые при более высоких температурах, обозначают соответственно буквами  $\beta$ ,  $\gamma$  и т.д.

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Полиморфизм



Примером полиморфизма является низкотемпературное превращение белого олова ( $\beta$ -Sn) в серое ( $\alpha$ -Sn), известное в технике как "оловянная чума"; полиморфизм углерода – существование его в виде алмаза или графита.

*Графит в обычных условиях графит является более устойчивой модификацией, чем алмаз. Однако при повышении давления устойчивость алмаза растет, а графита падает, и при достаточно высоких давлениях алмаз становится более устойчивым. Если при этом повысить температуру, чтобы увеличить подвижность атомов, то графит можно перевести в алмаз (получение искусственных алмазов). Синтез проводится под давлением порядка  $10^{10}$  Па при температуре на уровне  $2000$  °С. Искусственные алмазы имеют более высокую прочность и твердость, нежели природные кристаллы.*

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## Стекла и аморфные тела



Твердые тела, которые характеризуются случайным хаотичным расположением частиц, называют **аморфными**. В отличие от кристаллов аморфные тела **изотропны** по свойствам, **не имеют определенной температуры плавления** и характеризуются достаточно широким температурным интервалом размягчения (стекла и многие пластики).

В стеклах при отсутствии периодичности в строении наблюдается определенный **ближний порядок**, т.е. закономерное расположение ближайших соседей относительно каждого атома.

Стеклообразное состояние – состояние сильно **переохлажденной жидкости**, т.е. жидкости с очень высокой вязкостью. Именно высокая вязкость ограничивает диффузионную активность атомов и препятствует образованию кристаллической фазы. Такое состояние термодинамически неустойчиво и при отжиге может происходить "расстекловывание" материала, т.е. переход в более устойчивое кристаллическое состояние (*помутнение стекол*).