

Лекция 2
Приближенное
рассмотрение твердого тела
в квантовой механике

Содержание:

- 1. Кристаллическая решетка и симметрия кристаллов. Решетка Браве.
- 2. Ковалентная связь в Si
- 3. Понятие реальных кристаллов
- 4. Дефекты кристаллов
- 5. Поверхностные и объемные дефекты
- 6. Точечные дефекты
- 7. Линейные дефекты
- 8. Примеси в кристаллах

1. Кристаллическая решетка и симметрия кристаллов.

Всевозможные виды симметрии, которые могут наблюдаться в кристаллической решетке, порождают 32 точечные группы симметрии.

Они в свою очередь образуют

17 типов решеток

называемых *кристаллографическими системами*. Точечным группам соответствуют

14 видов различных пространственных конструкций, которые называются *решетками Бравэ.*

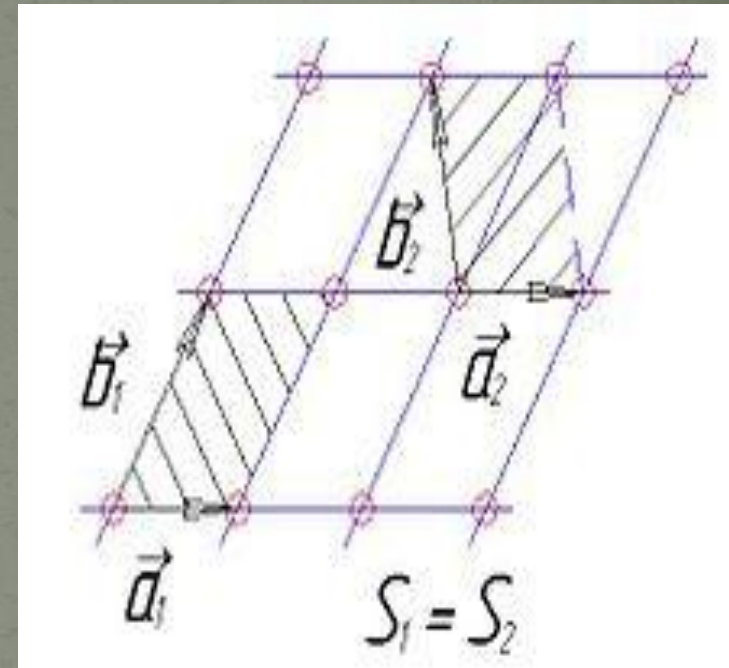
Эти решетки отличаются друг от друга видом элементарных ячеек.

Решетка Браве

Решетка Браве является математической моделью, отражающей трансляционную симметрию кристалла.

Каждую элементарную ячейку можно задать с помощью трех векторов, которые не обязательно ортогональны друг другу и не обязательно имеют одинаковую длину. Три вектора a_1 , a_2 и a_3 , определяющие ту или иную решетку Браве, называют примитивными векторами трансляции.


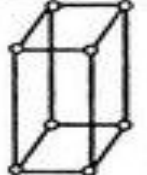
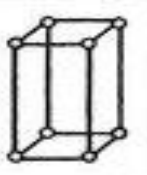
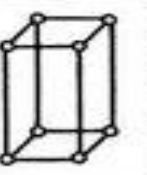
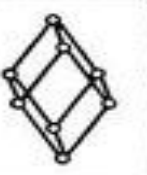
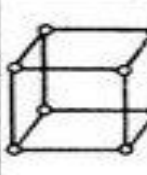
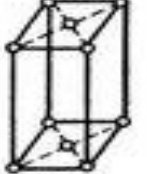
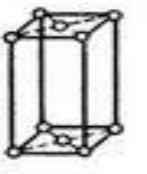

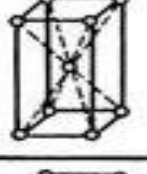
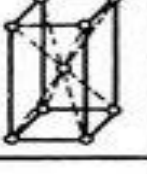
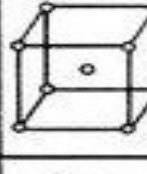
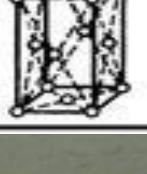

Вектор, соответствующий некоторой конкретной точке решетки, представляет трансляцию вида $R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$, где n_1 , n_2 , n_3 - произвольные целые числа.



Решетка Браве

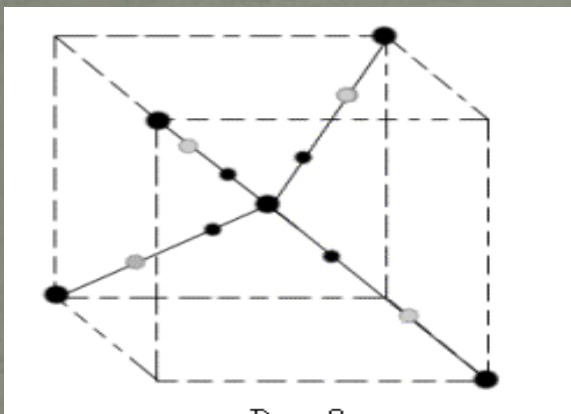
Типы центрировок решёток Браве.

В трёхмерных решётках Браве бывают гранецентрированная, объёмноцентрированная, базоцентрированная, примитивная и ромбоэдрическая и другие решётки. Примитивная система трансляций состоит из множества векторов (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}), во все остальные входят одна или несколько дополнительных трансляций.

Сингония Тип решетки	Три- клинная	Моно- клинная	Ромби- ческая	Тетраго- нальная	Триго- нальная (ромбоэд- рическая)	Гексаго- нальная	Куби- ческая
Примитивный							
Базоцентри- рованный							
Объёмноцен- трированный							
Гранецентри- рованный							

2. Ковалентная связь в Si

Если кремний находится в твердом состоянии, его атомы расположены в пространстве некоторым регулярным образом и образуют кристаллическую структуру.



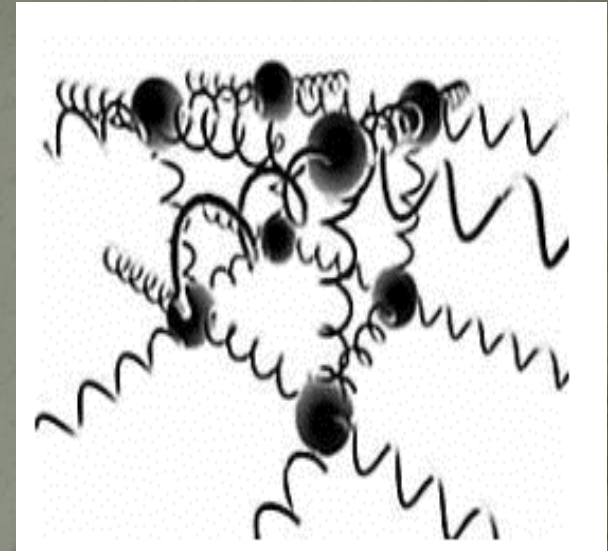
Трехмерная картина ковалентных связей.

В том случае, когда валентные e^- участвуют в образовании связи, как это показано на рис., вещество ведет себя подобно диэлектрику (для Si это наблюдается при T° около 0°K). Приток тепловой или лучистой энергии разрывает ковалентные связи, освобождая электроны. Энергия, необходимая для разрыва одной связи в атоме Si составляет примерно 1.1 эВ! Связь атома Si с четырьмя соседними атомами (черными кружками изображены 4 валентных e^- принадлежащих центральному атому, светлые - e^- , принадлежащие и соседним атомам).

Кристалл - совокупность правильно (или близко к этому) расположенных взаимодействующих друг с другом атомов. Все эти атомы подобны колебательным контурам, настроенным на одинаковые частоты колебаний и способным резонировать друг с другом. Любое возбуждение одного атома вызывает аналогичное возбуждение атомов - соседей.

Представьте себе систему шариков, связанных между собой пружинками. Как только мы качнем один шарик, он сдвинет с места соседний, тот толкнет соседа и т.д. По системе шариков и пружин побежит волна! Эти волны очень хорошо иллюстрируют движение атомов в твердом теле. Из-за взаимодействия атомы не могут двигаться независимо друг от друга. Возбуждения распространяются в кристалле в виде волны. Однако согласно законам квантовой механики движение, которое связано с этими волнами, возникает и передается в виде отдельных порций - квантов. Такие кванты, связанные с коллективным возбуждением всего кристалла ведут себя во многих отношениях подобно обычным частицам. Они получили название "квазичастицы" (почти частицы).

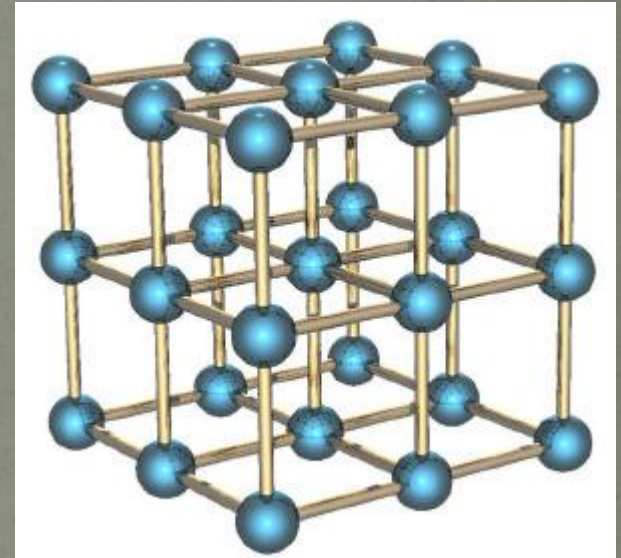
Квазичастицы являются носителями движения в системе взаимодействующих атомов в том смысле, что энергия твердого тела равна сумме энергии отдельных квазичастиц.



Модель кристаллической решетки, как система шариков, связанных между собой пружинками

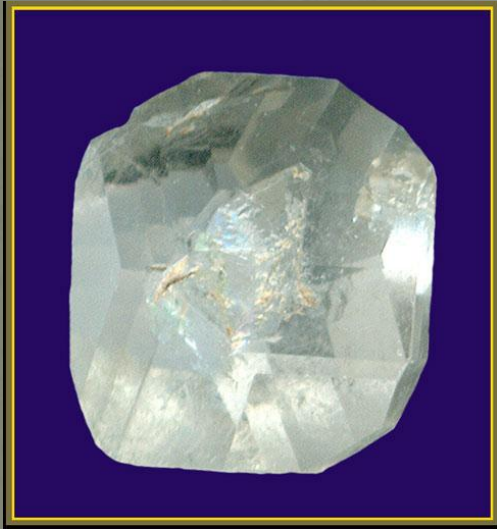
3. Понятие реальных кристаллов

Кристаллы (от греч. "кристаллос" - лёд, горный хрусталь) - твёрдые тела, имеющие приобретённую путём естественного роста форму правильных многогранников. Эта форма является следствием упорядоченного расположения в кристалле атомов, образующих трёхмерно-периодическую пространственную укладку – кристаллическую решётку



*Кристаллическая решётка
полония*

В реальных кристаллах всегда присутствуют структурные дефекты, которые оказывают существенное влияние на многие свойства твердых тел. К этим свойствам, именуемым структурно-чувствительными, относятся те, которые связаны с движением атомов или электронов.



Друза кристаллов кварца (горный хрусталь), 9см., Приполярный Урал



Фенакит, прозрачный кристалл 1,5 см. Володарск-Волынское пегматитовое поле, Украина.



Тетраэдрит. Берёзовское месторождение, Ср.Урал. Сросток кристаллов 5 см. Находка 1968 г.

4. Дефекты кристаллов

Дефекты - любые отклонения от периодической структуры кристалла - классифицируют по их размерам и протяженности областей решетки, на которое распространяется их действие.

(Дефекты кристаллов возникают при росте кристаллов или их фазовых превращениях, под влиянием тепловых, механических, электрических и других воздействий, при введении примесей. Различают точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двумерные) и объёмные (трёхмерные) Дефекты кристаллов.)

Типы дефектов:

Геометрическая классификация

Точечные

Линейные

Двумерные

Трехмерные

Распределенные дефекты



Точечные - нуль — мерные, дефекты, имеющие размеры порядка межатомных расстояний или атомов, *например*: тепловые дефекты, примесные атомы, центры окрашивания и т.п.;

Линейные - одномерные, дефекты, например, дислокации;

Двумерные (поверхностные) дефекты, к которым относят поверхности кристалла, границы зерен в — поликристаллических материалах;

Трехмерные (объемные) дефекты — раковины в монокристаллах, включения инородной фазы, локальные скопления примесей и др.;

Распределенные дефекты — это такие, которые не локализованы в каком-то определенном месте. Главнейшую роль среди таких дефектов играют колебания кристаллической решетки — фононы.

5. Поверхностные и объемные дефекты

Дефекты кристаллов

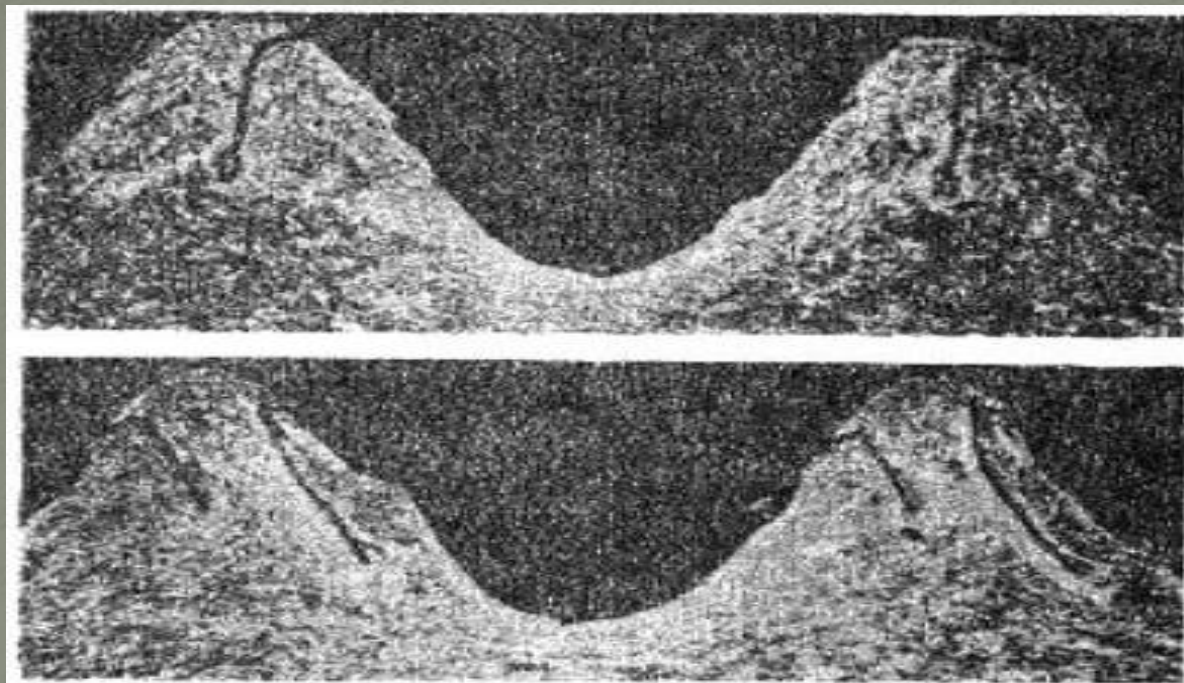


Поверхностные

Объемные

Поверхностные дефекты

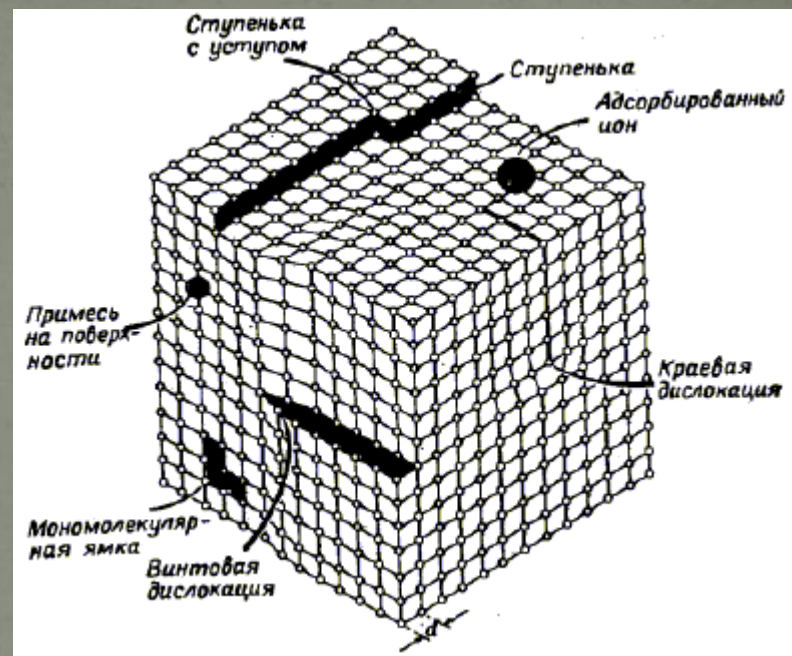
Микродефекты наблюдают с помощью световой микроскопии (увеличение 100—1000 раз), а размер их соизмерим с размером зерна или субзерна. Макроскопические несплошности — это трехмерные полости размером более 1 мм, и их наблюдают визуально или с помощью рентгеновской или магнитной дефектоскопии, сканирующая зондовая микроскопия и др.



Увеличение дефекта под микроскопом

Объемные дефекты

Объемные дефекты представляют нарушение сплошности материала, существующие в виде пор и трещин. Нарушением сплошности является дефект или полость в кристалле, наименьший размер которого превышает радиус действия межатомных сил сцепления, следовательно, больше 2—3 межатомных расстояний. Противоположные берега полости можно рассматривать в качестве свободных поверхностей. По масштабу объемные дефекты могут быть субмикро-, микро- и макроскопическими.



Объемный дефект кристалла натрия

6. Точечные дефекты

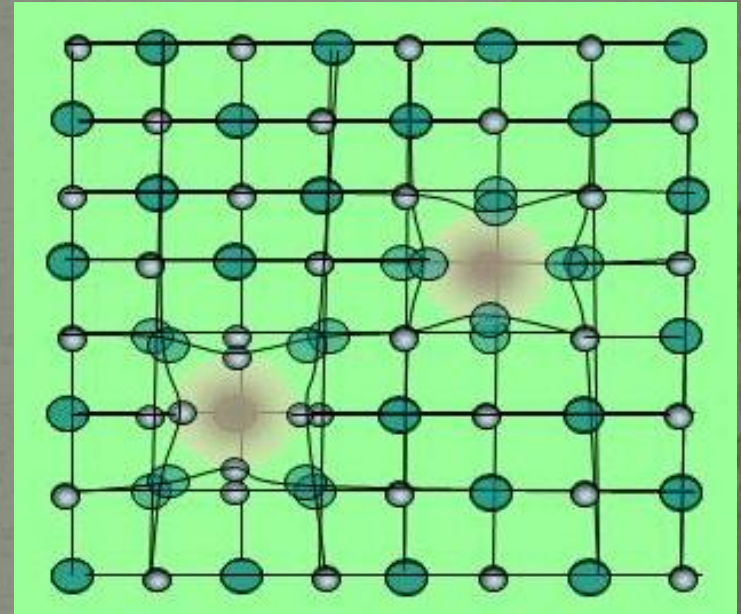
Точечные дефекты — это дефекты с размерами порядка одного атома.

Из данных дефектов первоочередное значение имеют тепловые дефекты по Шоттки и по Френкелю, а также примесные атомы.

(Причиной образования таких дефектов являются тепловые колебания кристаллической решетки, поэтому данные дефекты называют еще тепловыми. В реальных кристаллах всегда существует термодинамически равновесное количество тепловых дефектов, зависящее от температуры. Мы убедимся в этом, вычислив равновесную концентрацию таких дефектов.)

Дефекты по Шоттки

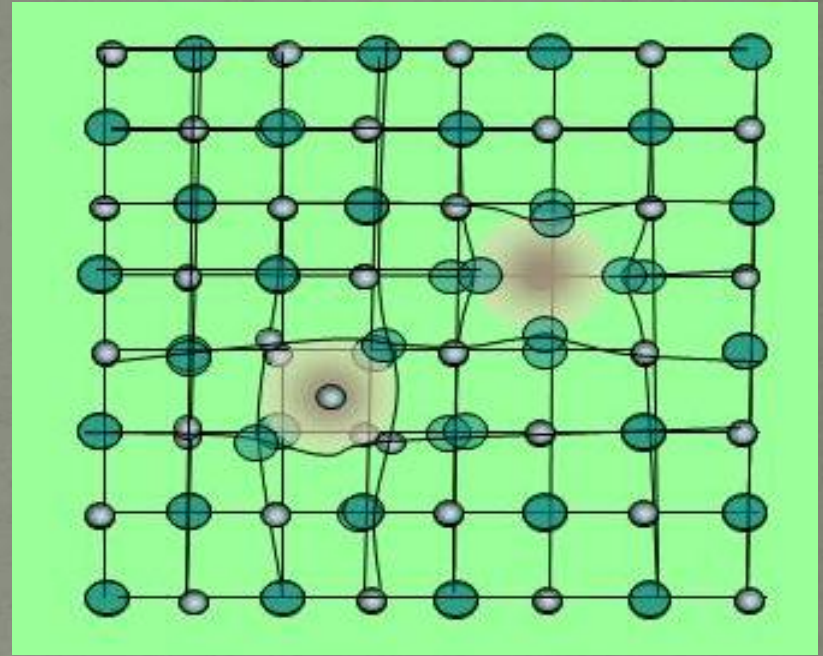
Дефекты по Шоттки представляют собой вакантные узлы кристаллической решетки. Они образуются при полном или частичном испарении атомов с поверхности и последующей диффузии вакантного узла внутрь кристалла.



Дефекты по Шоттки.

Дефекты по Френкелю

Дефекты по Френкелю представляют собой совокупность вакантного узла кристаллической решетки и сместившегося в междуузлие атома. Они образуются за счет смещения атомов из узлов в междуузлия.



Дефекты по Френкелю

- Дефекты по Шоттки легче возникают в кристаллах с плотной упаковкой, где размещение атомов в междуузлиях невозможно.
- Дефекты по Френкелю возникают в кристаллах с неплотной упаковкой, где «пустоты» между атомами кристаллической решетки велики, и в них свободно могут размещаться атомы, сместившиеся вследствие тепловых колебаний.

Точечные дефекты представляют интерес по следующим причинам:



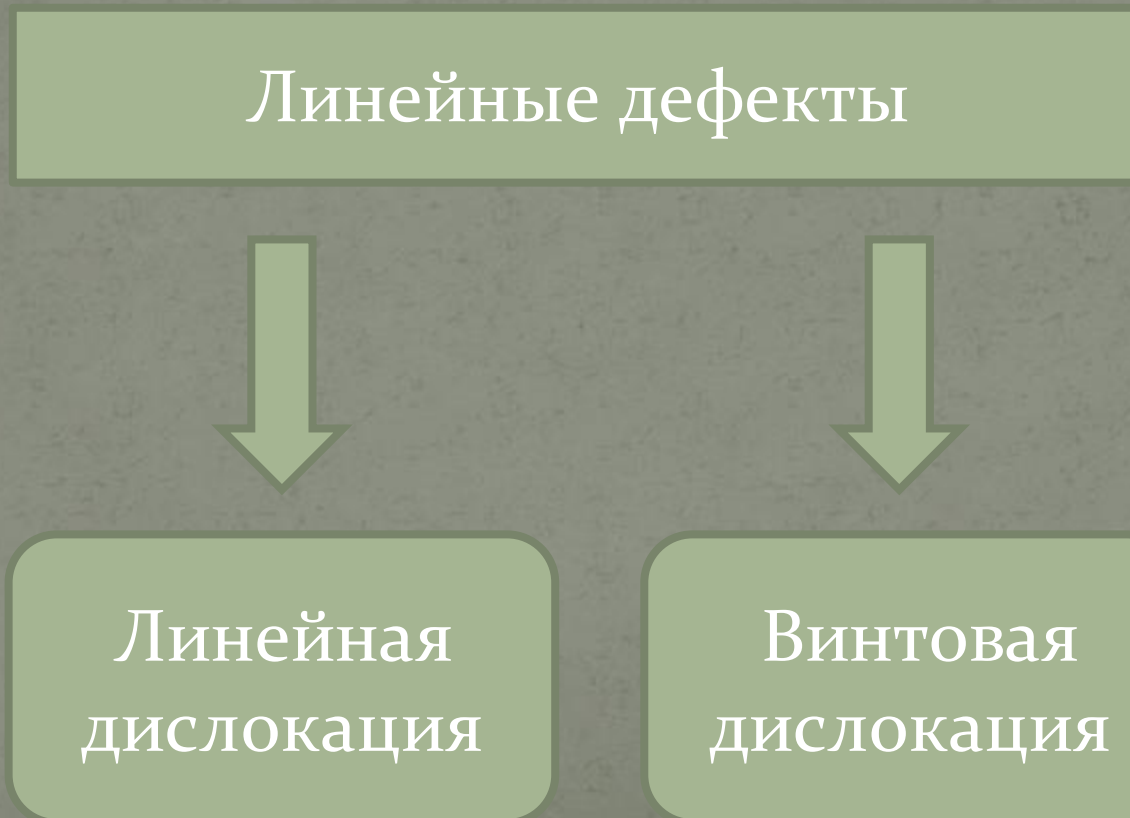
Они играют важную роль в процессах диффузии вещества в кристаллах, теплопроводности и электропроводности ионных кристаллов.



Дефекты по Шоттки и Френкелю могут создавать в кристалле дополнительные (по отношению к идеальному кристаллу) энергетические уровни, что сильно сказывается на электрофизических свойствах кристалла, особенно полупроводников

7. Линейные дефекты

Линейные дефекты — имеют существенные размеры, соизмеримые с размером кристалла только в одном направлении, к ним относятся дислокации, цепочки вакансий и межузельных атомов.



Дислокация — линейный дефект, или нарушение, кристаллической решётки твёрдого тела.

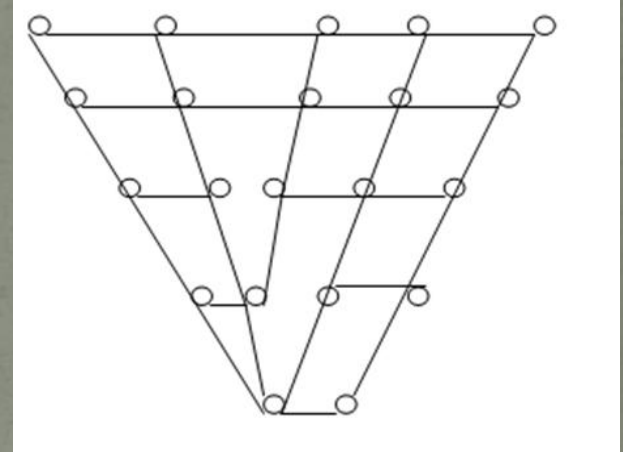
Роль дислокаций в процессе роста кристаллов заключается в том, что атомам, поступающим к кристаллу из газовой или жидкой фазы, энергетически выгодно располагаться в местах дислокаций, из-за чего рост кристаллов происходит в первую очередь в тех местах, где имеются дислокации.

В полупроводниковых кристаллах дислокации играют отрицательную роль.

Линейная дислокация

Линейная дислокация представляет собой атомную полуплоскость, внедрившуюся среди атомных плоскостей кристалла .

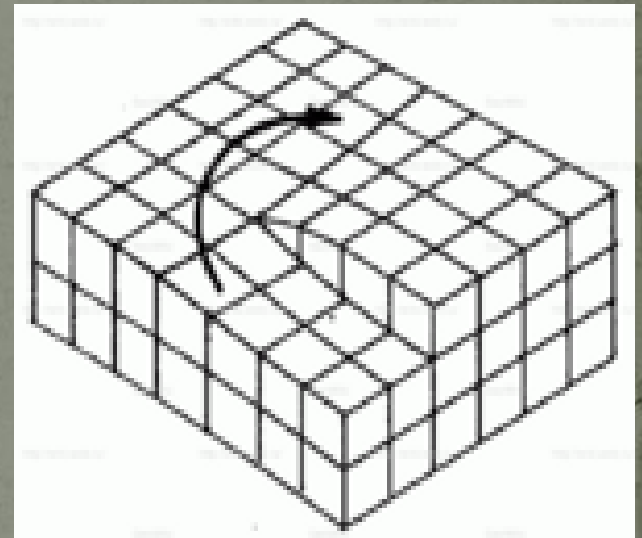
Образуется следующим образом. Предположим, что к кристаллу приложено внешнее напряжение , под действием которого произошел единичный сдвиг на одно межатомное расстояние охвативший не всю плоскость скольжения, а лишь часть ее. В остальной части плоскости скольжения сдвиг отсутствует. Граница зоны сдвига, является краевой, или линейной, дислокацией.



Линейная дислокация

Винтовая дислокация

Винтовая дислокация соответствует оси спиральной структуры в кристалле, характеризуемому искажением, которое присоединяется к нормальным параллельным плоскостям, вместе формирующим непрерывную винтовую наклонную плоскость (с одним периодом), вращающуюся относительно дислокации. Наиболее распространена так называемая смешанная дислокация, которая является любой комбинацией краевой и винтовой дислокаций. Образование винтовой дислокации можно представить таким образом. Мысленно надрезем кристалл по плоскости и сдвинем одну его часть относительно другой по этой плоскости на один период решетки параллельно краю надреза. При этом линия искажения пойдет вдоль края разреза. Эту линию и называют винтовой дислокацией.



Винтовая дислокация

8. Примеси в кристаллах

- Примеси, дающие с основным веществом твердые растворы, распределены беспорядочно относительно друг друга. В некоторых случаях атомы или ионы примесей, создают новый массив, вписывающийся в основной с образованием сверхструктуры. Ион постороннего вещества в смешанных кристаллах, попадая в структуру на место иона основного вещества, искажает ее, так как связь постороннего иона с ионами основного вещества отлична от связи между этими последними. (картинка)

Центрами окраски называются комплексы точечных дефектов, обладающие собственной частотой поглощения света и соответственно изменяющие окраску кристалла. Примесные центры в зависимости от того, где размещаются примесные атомы в кристаллической решетке, различают примеси замещения и примеси внедрения



Примеси замещения
заменяют частицы основного вещества в узлах решетки, встраиваясь в нее тем легче, чем ближе атомные (ионные или молекулярные) радиусы примесного и матричного элементов.



Примеси внедрения
занимают междоузлия, внедряясь в решетку тем легче, чем больше объем пространства между атомами.

Из-за возрастающих требований к чистоте и совершенству кристаллов, поскольку дефекты оказывают вредное влияние на характеристики электронных приборов, воздействуют на пластичность и диффузионные свойства, а также играют существенную роль в процессе роста кристаллов, интерес к изучению дефектов особенно возрос. Дефекты возникают вследствие нарушения правильности расположения частиц, которые в свою очередь слагают структуру реальных кристаллов. То есть любое отклонение от их идеальной структуры ведет к дефектности в кристаллах. Их разнообразие, а также взаимодействие между собой приводит к многообразию структурных несовершенств кристалла.

Внешние условия также являются определяющим фактором, благодаря которым кристаллы не только изменяют свою внешнюю форму, но и отображаются на гранях в виде штриховки, фигур травления и т.д. Для любого исследователя дефект – это источник информации о событиях, происшедших с данным кристаллом.