

Тема 1.1: «Общие сведения о строении веществ»

1 Типы химических связей

Все вещества построены из молекул, а молекулы из атомов. Атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого вращаются электроны. Каждый электрон испытывает не только притяжение со стороны ядра, но и отталкивание со стороны электронов. Внутренние электронные слои ослабляют притяжение внешних электронов к ядру. Электроны внешнего слоя называются валентными. Они слабее связаны с ядром и могут отрываться от одного атома и присоединяться к другому атому. Атом, лишившись одного или нескольких электронов, становится заряженным положительно, а атом, присоединивший к себе лишние электроны, заряжается отрицательно. Образующиеся заряженные частицы называют ионами. Ионы различных элементов могут соединяться между собой, образуя молекулы. Молекула - наименьшая частица вещества, определяющая его химические свойства.

Рассмотрим основные виды связей, за счет которых происходит объединение атомов в молекулы.

Ковалентная связь возникает между атомами путем образования общих пар валентных электронов - по одному от каждого атома. Упрощенная схема ковалентной связи в молекуле водорода приведена на рисунке 1.1. Эти пары электронов становятся общими для атомов, входящих в состав молекулы.

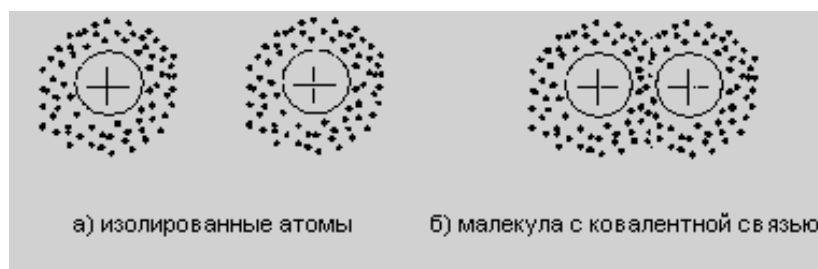


Рисунок 1.1 - Упрощенная схема ковалентной связи в молекуле водорода

Электроны при движении по молекулярной орбите чаще всего находятся между ядрами; где создается как бы избыток отрицательного заряда, что способствует сближению атомов.

Если молекула состоит из одноименных атомов (H_2, N_2, O_2, Cl_2), то электронная пара в одинаковой степени принадлежит обоим атомам. Такую молекулу и существующую в ней ковалентную связь называют неполярной или нейтральной. В неполярных молекулах центры положительных и отрицательных зарядов совпадают. Если же двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, электронная пара может быть смещена к одному из атомов. В этом случае ковалентную связь называют полярной, а молекулы, у которых центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают, - полярными или дипольными. Многоатомные молекулы также могут быть неполярными - при симметричном расположении зарядов или полярными - при их асимметричном расположении.

Вещества с ковалентной связью обладают высокой твердостью и хрупкостью. К ним относятся алмаз, кремний, германий, соединения элементов из средних групп таблицы Д.И. Менделеева - SiC, BH . Ковалентные связи характерны и для молекул таких газов, как H_2, O_2, N_2 , а также молекул многих органических соединений - полиэтилена (C_2

H_4) , политетрафторэтилена (C_2F_4)_n, и др. (связи между отдельными молекулами этих соединений - молекулярные).

Ионная связь обусловлена кулоновским притяжением противоположно заряженных ионов. Ионная связь менее прочна, чем ковалентная. К веществам с ионной связью относится большинство солей, ($Na - Cl$, $Li - F$) и некоторые оксиды (Cu_2O , ZnO , CdO , Fe_2O_3 и др.)

Молекулярная связь- связь между отдельными молекулами за счет электростатического притяжения зарядов с противоположными знаками (сил Ван-дер-Ваальса) Природа этих сил сводится к взаимодействиям молекулярных диполей, Диполи молекул ориентируются так, что обращенные друг к другу концы соседних диполей разнополярны, и силы притяжения преобладают над силами отталкивания. Эти связи слабые, поэтому молекулярная связь разрушается при тепловом движении молекул. Вещества с молекулярной связью имеют низкие температуры плавления и кипения (парафин, нафталин и др.).

2 Агрегатные состояния вещества

Большинство веществ при определенных условиях могут быть переведены в одно из трех агрегатных состояний: газообразное, жидкое и твердое. Для газообразного состояния вещества характерно равномерное заполнение молекулами газа всего предоставленного им объема. Молекулы газа движутся хаотически. Средняя скорость молекул, а следовательно, и их энергия определяются температурой газа. Ионизированный газ, в котором плотность положительных и отрицательных зарядов практически одинакова называют плазмой, и ее считают четвертым агрегатным состоянием вещества.

Вакуум— это газ при давлениях ниже атмосферного. При вакууме в объеме частиц газа так мало, что они могут передвигаться от одной стенки камеры до другой, не сталкиваясь друг с другом. Газообразное состояние называют паром, если газовая фаза вещества находится в равновесии с жидкой (испарение) или твердой фазой (сублимация) того же вещества.

Фаза — термодинамическое равновесное состояние вещества, отличающееся по своим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества. Под действием температуры, давления, электрических, магнитных полей и др. возможны фазовые переходы 2-х родов.

Фазовые переходы I рода сопровождаются скачкообразным изменением термодинамических характеристик вещества с выделением или поглощением тепла- это испарение и конденсация, плавление и кристаллизация (затвердевание), сублимация и конденсация в твердой фазе. Например, в сверхпроводниках сильное магнитное поле вызывает фазовый переход I рода из сверхпроводящего состояния в нормальное.

Фазовый переход II рода происходит без изменения теплоты, это, например, переход из немагнитного состояния в магнитное.

3. Кристаллическое строение вещества

В твердых веществах атомы и молекулы могут быть расположены в геометрически правильном порядке или в хаотическом беспорядке. Вещества, обладающие геометрически упорядоченным расположением атомов или молекул, называют кристаллическими, а вещества с хаотическим расположением атомов или молекул - аморфными.

Кристаллические вещества образуют кристаллы совершенно определенной формы. Расположение атомов в кристалле можно представить в виде пространственной кристаллической решетки, которая состоит из множества сопряженных друг с другом элементарных кристаллических ячеек. Кристаллические решетки классифицируются как по виду частиц, образующих ее, так и по форме элементарной ячейки. Геометрически возможны 14 видов пространственных решеток, которые являются основой семи систем кристаллических решеток - сингоний: триклинной, моноклинной, ромбической, тетрагональной, ромбоэдрической, гексагональной, кубической. Элементарные ячейки кристаллических систем представлены на рисунке 1.1.

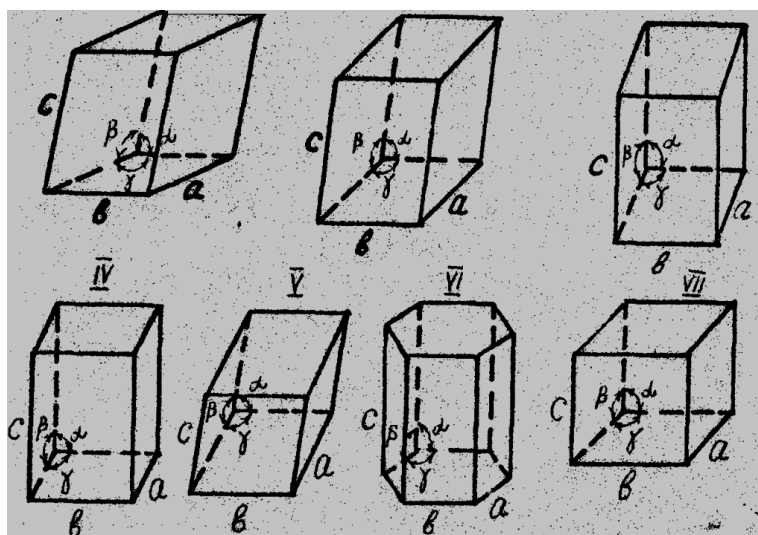


Рисунок 1.1 - Элементарные ячейки кристаллических систем

Триклинная кристаллическая система обладает наименьшей пространственной симметрией, так как все ребра элементарной ячейки различны и не составляют между собой прямого угла. Кубические кристаллы обладают наибольшей пространственной симметрией, так как все их ребра равны и составляют между собой прямые углы. Наибольшее распространение имеет кубические решетки объемноцентрированные, гранецентрированные (рисунок 1.2).

Размеры кристаллической решетки характеризуются её параметрами.

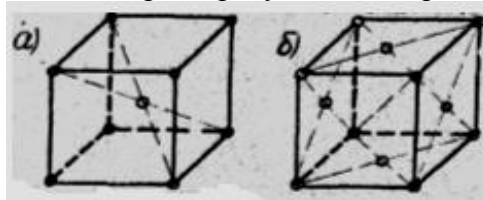


Рисунок 1.2 - Элементарные ячейки кубической решетки.

Под параметром решетки понимают расстояние между ближайшими параллельными атомными плоскостями, образующими элементарную ячейку. Параметр кубической решетки обозначается буквой a и находится в пределах 0,28...0,6 нм. Для характеристики гексагональной решетки необходимо два параметра - сторона шестигранника a к высоте призмы c .

В зависимости от вида частиц, образующих кристаллическую решетку, различают атомные, ионные, металлические и молекулярные кристаллические решетки.

В аморфных веществах отсутствует строго упорядоченное расположение атомов. Аморфное тело - это затвердевшая жидкость, которая образуется при быстром охлаждении. В результате быстрого охлаждения молекулы вещества не успевают сформироваться в виде кристаллов. В отличие от кристаллов аморфные тела изотропны (одинаковые свойства во всех направлениях) по свойствам, не имеют определенной температуры плавления.

Некоторые вещества могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии (SiO_2), или иметь аморфно - кристаллическое строение (ситалл, полимеры).

4 Анизотропия кристаллов. Индексы Миллера

Ни одна из рассмотренных кристаллических решеток не обладает абсолютно пространственной симметрией. Поэтому и свойства кристалла зависят от направления, в котором они рассматриваются. Такое разнообразие свойств кристалла в разных направлениях называют анизотропией.

Чтобы задать направление в кристалле, за начало системы координат принимают одну из вершин (узел) элементарной кристаллической ячейки, а в качестве осей принимают ребра, сходящиеся в этой вершине. Эти оси называют кристаллографическими и обозначают X, Y, Z (рисунок 1.3). Длины ребер элементарной ячейки называют осевыми единицами. Если взять плоскость в кристалле, которая пересекает кристаллографические оси x, y, z в точках A, B, C , то она отсекает на осях x, y, z отрезки OA, OB, OC . За единицу измерения этих отрезков берут постоянную решетки, условно принятую за единицу. Находят обратные значения этих отрезков. Полученные обратные величины $1/OA, 1/OB, 1/OC$ приводят к общему знаменателю, затем знаменатель отбрасывают. Полученные числа называют индексами Миллера. Индексы Миллера в круглых скобках, например, $(111), (110), (100)$ обозначают расположение плоскости в кристалле. Если плоскость в кристалле не пересекает кристаллическую ось, то индекс Миллера - ноль. Для семейства параллельных плоскостей в кристалле и отстоящих на параметр решетки индексы Миллера одинаковы и заключаются в фигурные скобки, например $\{100\}, \{101\}$

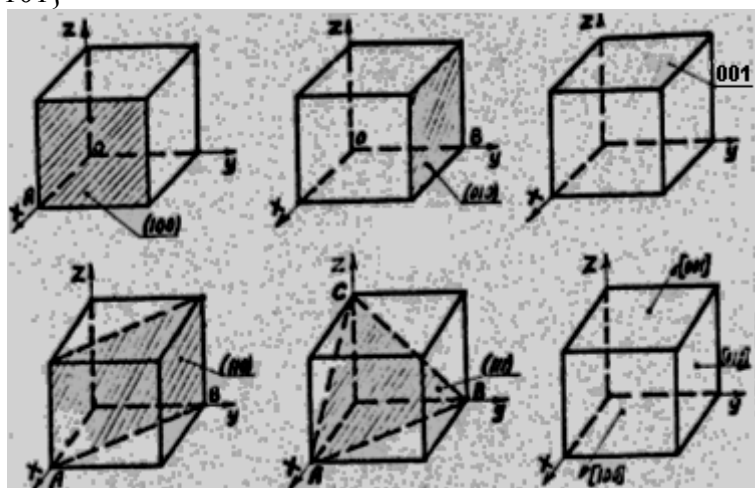


Рисунок 1.3 - Примеры обозначения направлений и кристаллографических плоскостей в кубических кристаллах с помощью индексов Миллера.

Таким образом, ориентация плоскости задаётся величинами обратными длинам отсекаемых отрезков. Направления кристаллографических осей записывают о помощью индексов Миллера, заключенных в квадратные скобки. Например, направление оси X - $[100]$. Семейство параллельных направлений обозначается так $\langle 100 \rangle, \langle 101 \rangle$. Знак минус над индексом соответствует отрицательному отрезку $(010), (001)$ (рисунок 1.3).

Для полупроводникового производства анизотропия имеет важное значение, т.к. направление кристаллографических плоскостей определяет скорость травления, диффузии и другие свойства полупроводника

5 Виды дефектов в кристаллах

Любые отклонения от регулярного расположения частиц в кристалле называют дефектами структуры. Структура реальных кристаллических веществ отличается от идеальных. В реальных кристаллах всегда имеют место дефекты. Дефекты кристаллического строения оказывают большое влияние на все свойства кристаллических тел: механические, магнитные, электрические, оптические и химические.

Отклонения от идеальной решетки могут быть временными и постоянными. Временные отклонения возникают при воздействии на кристалл механических, тепловых и электромагнитных колебаний, при прохождении через кристалл потока быстрых частиц и т.п. К постоянным несовершенствам относятся точечные дефекты (междоузельные атомы, вакансии, примесные атомы), линейные дефекты, (дислокации), плоские поверхностные дефекты (границы зёрен, границы самого кристалла), объёмные дефекты (закрытые и открытые поры, трещины, включение постороннего вещества).

Точечные (нульмерные) дефекты имеют размер порядка диаметра атома. Основной причиной, их возникновения является переход атомов за счёт теплового движения из узлов кристаллической решетки в междоузлие. Точечный дефект, представляющий собой незаполненное место в узле кристаллической решетки, называют вакансией (рисунок 1.9 а). Другие типы точечных дефектов образуются за счёт замещения собственного атома в узле кристаллической решетки атомом примеси (рисунок 1.4б) или в результате внедрения атома примеси в междоузлие (рисунок 1.4в).

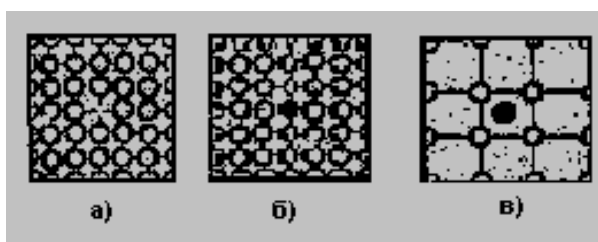


Рисунок 1.4 - Основные, виды точечных дефектов

Линейные (одномерные) дефекты имеют малые размеры в двух измерениях и большую протяжённость в третьем измерении. Они представляют собой нарушение кристаллической структуры вдоль некоторой линии и называются дислокациями. Возникают дислокации при механической и термической обработке кристаллов. Различают краевые и винтовые дислокации. Краевые дислокации образуются в кристаллах, подвергнутых деформации сдвига (рисунок 1.5а).

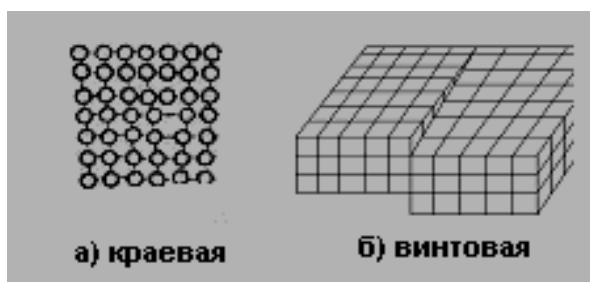


Рисунок 1.5 - Виды дислокации

Винтовые дислокации образуются при скольжении одной атомной плоскости относительно другой по винтовой линии не менее чем на один период (рисунок 1.5б).

Дислокации существенно ухудшают свойства материалов. В металлах, например, снижают механическую прочность, а в полупроводниках значительно увеличивают проводимость, вызывают рассеяние носителей заряда, служат центрами рекомбинации и генерации носителей заряда.

Поверхностные (двухмерные) дефекты малы только в одном измерении. Они представляют собой поверхности раздела между отдельными зёрнами или блоками веществ. Возникают поверхностные дефекты в процессе кристаллизации вещества.

Объемные (трехмерные) дефекты имеют существенные размеры во всех трех измерениях. Такие дефекты возникают при изменении условий роста кристалла.

Контрольные вопросы:

- 1 Какие существуют элементарные ячейки кристаллических систем?
- 2 Какие материалы обладают анизотропными свойствами?
- 3 Для чего используют индексы Миллера?
- 4 Перечислить виды дефектов и природу их возникновения.
- 5 Что такое дислокации и как они влияют на свойства полупроводниковых материалов?
- 6 Что такое фаза?
- 7 Чем отличается фазовый переход I рода от фазового перехода II рода?

Тест для самопроверки

1 Вакансия – это ...

- незанятый собственным атомом узел кристаллической решетки;
- сдвиг плоскостей в кристаллической решетке;
- чужеродный атом;

2 Линейный дефект кристаллической решетки – это ...

- вакансия;
- трещина;
- дислокация;

3 Для выявления дислокаций на химически полированной поверхности проводят ...

- селективное травление;
- механическую шлифовку;
- резку стекла на пластины;

4 Плотность дислокаций определяется ...

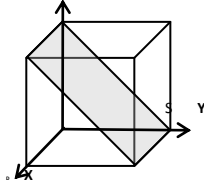
- количеством дислокационных ямок травления;
- отношением количества ямок травления к площади поля зрения микроскопа;
- отношением количества фигур травления к площади поля зрения микроскопа;

5 Об ориентации кристалла и его монокристалличности можно судить ...

- по ямкам травления;
- по площади поля зрения микроскопа;

- по геометрии фигур травления;
- 6 Если фигуры травления по геометрии напоминают треугольники, то поверхность пластины имеет ориентацию ...
 - (100);
 - (110);
 - (111);

- 7 Выберите индексы Миллера, соответствующие выделенной плоскости ...
 - (011);
 - (010);
 - (100);



- 8 Выберите наиболее важные кристаллографические плоскости для кубической решетки ...
 - (101); (111); (001);
 - (111); (110); (100);
 - (101); (110); (010);