



Материаловедение поверхности и тонких пленок

Пичугин Владимир Федорович

Персональный сайт.

<http://portal.tpu.ru/SHARED/p/PICHUGIN>

Материаловедение поверхности и тонких пленок

лекции 32 час. (ауд.)

Практические занятия 16 час. (ауд.)

4 кредита, диф. зачет

- I. Термодинамика свойств и превращений вещества.**
- II. Основы двумерной кристаллографии.**
- III. Дефекты и физические свойства кристаллических структур.**
- IV. Фазовые и химические превращения вещества.
Принцип Ле Шателье.**
- V. Структурные дефекты поверхности.**
- VI. Кинетические и диффузионные процессы**
- VII. Поверхностные явления.**
- VIII. Осаждение тонких пленок.**
- IX. Структура и свойства тонких пленок.**

ЛИТЕРАТУРА:

- 1) Павлов П.В., Хохлов А.Ф., Физика твердого тела, Москва, ВШ. 2000.
- 2) Ohring M. Material science of thin films, Deposition and Structure, Academic Press, USA, (2002), p. 794
- 3) Барыбин А.А., Сидоров В.Г. Физико-технологические основы электроники, Санкт-Петербург, Изд. Лань, 2001.-272.
- 4) К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма, Введение в физику поверхности, М.: Наука, 2006. с. 490
- 5) С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Процессы конденсации тонких пленок, УФН, т. 168, №10, 1998, с. 1083-1116.
- 6) Пичугин В.Ф., Материаловедение поверхности и тонких пленок. – Томск: Издательство «Ветер», 2007 . – 140 с.

1. Оцените ширину возбужденного энергетического уровня электрона в атоме, если время нахождения атома в возбужденном состоянии 10^{-8} с.

2. Уровни энергии в атоме водорода в зависимости от значения главного квантового числа n и положительной постоянной A даются уравнением:

(A) $A\left(n + \frac{1}{2}\right)$ (C) $A\left(-\frac{1}{4} + \frac{1}{n^2}\right)$ (D) An^2

(B) $A(1 - n^2)$ (E) $-\frac{A}{n^2}$

Prerequisites

- 1) *Структура твердых тел, симметрия.*
 - 2) *Связи в твердых телах.*
 - 3) *Термодинамика.*
-

Структура кристаллов

Кристаллическое состояние вещества обладают анизотропностью, однородностью и симметрией.

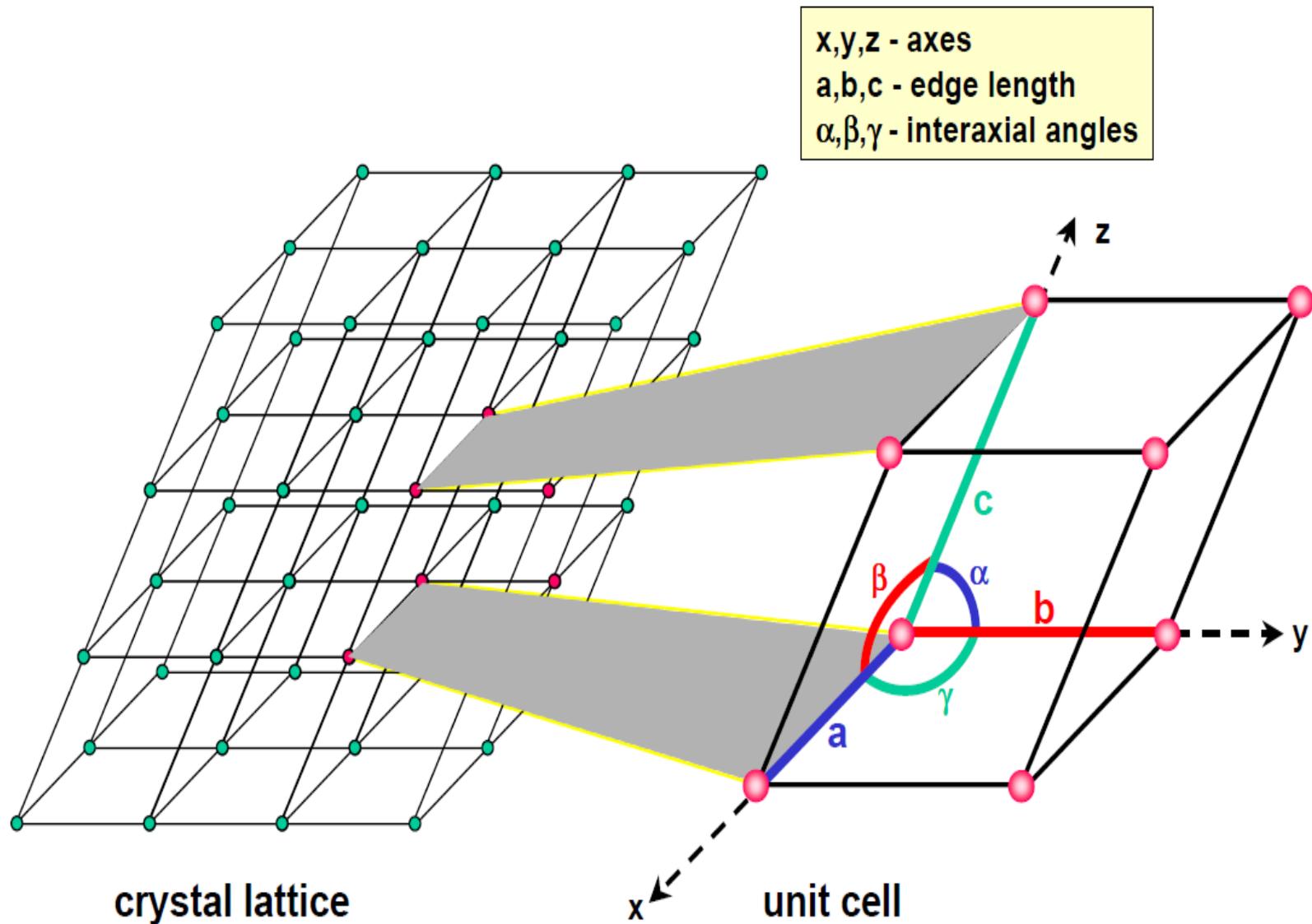
Идеальный кристалл представляет собой повторение в трехмерном пространстве элементарной части кристаллической решетки, называемой *элементарной ячейкой*.

Симметрия кристаллов

Симметрия кристаллического пространства - это свойство такого пространства совмещаться с самим с собой путем некоторых преобразований, называемых операциями симметрии.

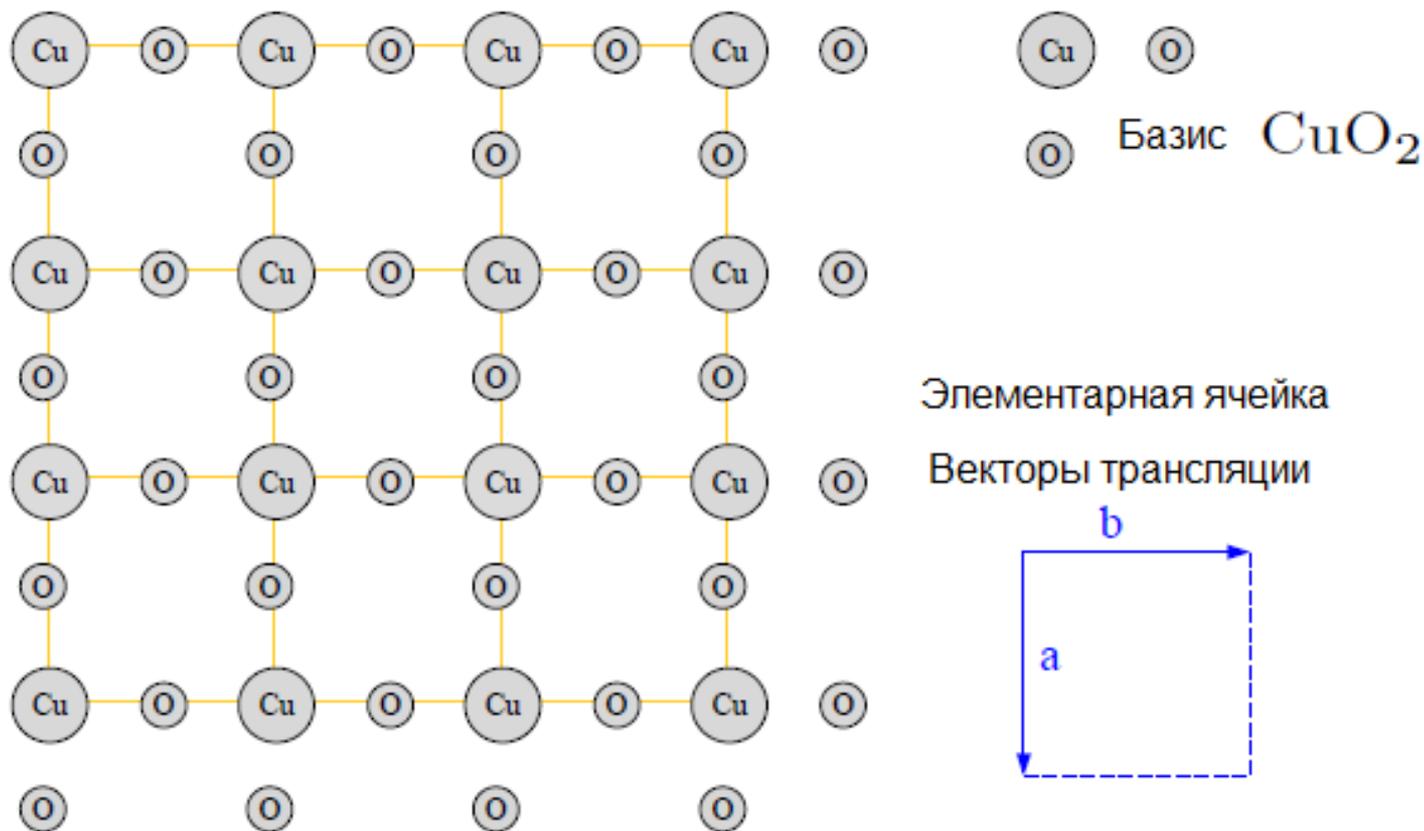
Кристаллическая решетка

- Реальная кристаллическая решетка получается тогда, когда с каждой точкой решетки связан одинаковым образом базис, так что
- ***решетка + базис = кристаллическая структура.***
- *Примитивным базисом* называется минимальное число атомов и молекул, которое достаточно для определения кристаллической структуры



Двумерная плоскость характерная для высокотемпературных сверхпроводников на основе купратов CuO_2 .

Атомы Cu формируют примитивную квадратную решетку.



Базис состоит из одного атома меди Cu и двух атомов кислорода O.

Симметрия кристаллов

симметрия - соразмерность

- Симметрия проявляется во внешней форме кристаллов, в их структуре, физических явлениях, протекающих в кристаллах, в их взаимодействиях с внешней средой. Анизотропные свойства кристаллов чаще всего имеют определенную симметрию.
- *Симметрия ориентации*, характеризует внешнюю форму, и изменение макроскопических свойства кристаллического вещества в зависимости от направления.
- Операции симметрии не деформируют фигуры, к которым они применяются

Существуют два рода операций симметрии

- 1. Операции первого рода перемещают фигуру как целое.
(трансляции, собственные повороты)***
- 2. Операции второго рода - повороты вокруг оси с предварительным или последующим отражением в плоскости, нормальной к оси***

(несобственные или зеркальные повороты)

К операциям симметрии относятся **трансляционные преобразования и операции вращения и отражения**, называемые *точечными операциями симметрии*.

Трансляционная симметрия

n_1 , n_2 , и n_3 - произвольные целые числа, а **a**, **b** и **c** - векторы трансляции, направленные вдоль трех ребер элементарной ячейки, имеющей форму параллелепипеда. Множество операторов трансляции **T** определяют пространственную решетку или решетку Браве.

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$$

Точечную группу (класс) **симметрии** кристаллической решетки определяют как совокупность симметрических преобразований, осуществляемых *относительно некоторой точки решетки*, в результате которых решетка совмещается сама с собой.

Фигуры, которые можно совместить друг с другом путем операций первого рода, называют *конгруэнтными*, фигуры же, которые можно совместить друг с другом путем операций второго рода, называют *энантиоморфными*.

Например, две зеркально равные фигуры энантиоморфны.

Элементы симметрии I рода

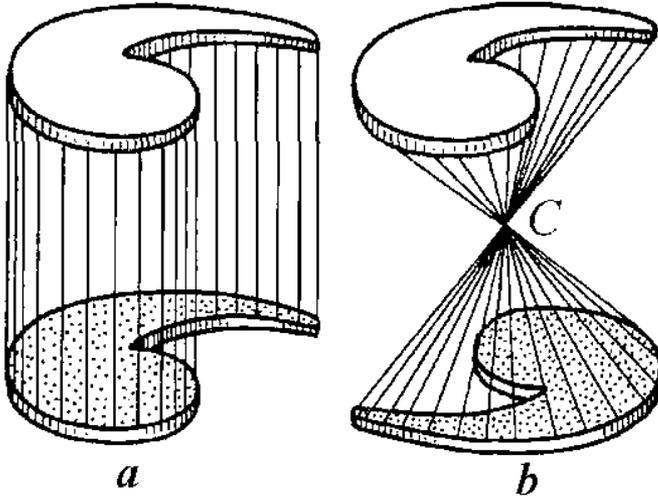
Поворотные оси симметрии – прямые, при повороте вокруг которых на определенный угол фигура совмещается сама с собой.

$\alpha = \frac{2\pi}{n}$ Величина угла поворота определяет порядок оси симметрии – n , равный числу самосовмещений при полном повороте на 2π .

$n = \frac{2\pi}{\alpha}$ - порядок оси симметрии.

Элементы симметрии II рода

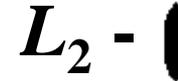
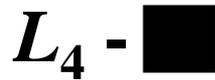
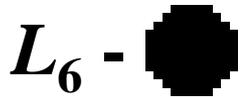
К элементам симметрии II рода относятся: зеркальная плоскость, центр инверсии, зеркально-поворотные и инверсионные оси.



- a) отражения в зеркальной плоскости симметрии;
- b) инверсия в точке С - плоскость симметрии «свернулась» в точку.

Символика Браве

В символике Браве оси обозначаются символом L_n , где целое число n - порядок оси.



В кристаллических многогранниках порядок осей ограничен числами $n = 1, 2, 3, 4, 6$

В кристаллах невозможны оси 5-го и выше 6-го порядков.

Символика А. Шенфлиса

Циклические группы обозначаются C_n , где целое число n - порядок оси.

Группы симметрии с побочными (горизонтальными) осями 2-го порядка обозначаются D_n

Зеркальные плоскости симметрии – подстрочники v – вертикальный (C_{3v})

h – горизонтальный (C_{3h})

s – зеркальный (C_s)

Международная символика

Предложена К.Г. Германном и Ш. Могеном

Поворотные оси симметрии – 1,2,3,4,6

Плоскость симметрии (нормаль к плоскости)– m

Операции симметрии

К операциям симметрии относятся **трансляционные преобразования и операции вращения** и отражения, называемые *точечными операциями симметрии*.

Точечную группу (класс) симметрии кристаллической решетки определяют как совокупность симметрических преобразований, осуществляемых *относительно некоторой точки решетки*, в результате которых решетка совмещается сама с собой.

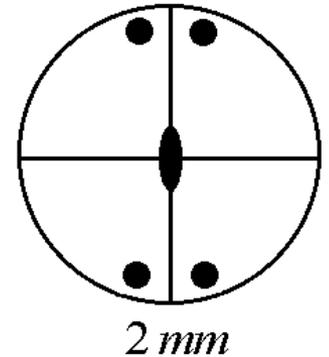
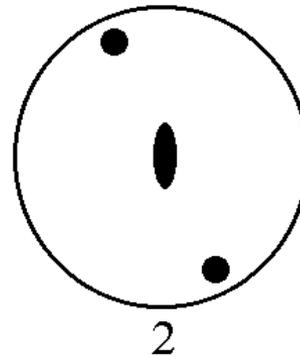
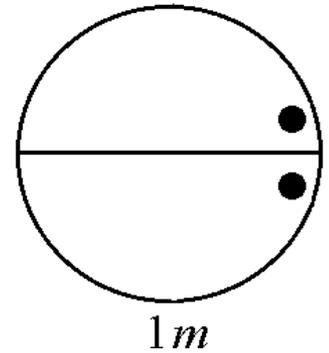
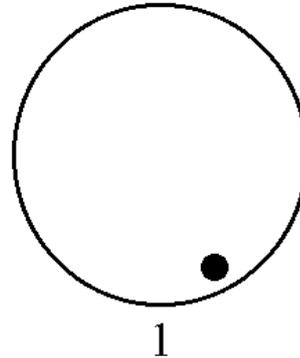
совокупность точек, связанных между собой операциями симметрии

Первая точечная группа не имеет элементов симметрии.

Точечная группа $1m$ имеет плоскость зеркального отражения.

Точечная группа 2 имеет поворотную ось симметрии второго порядка

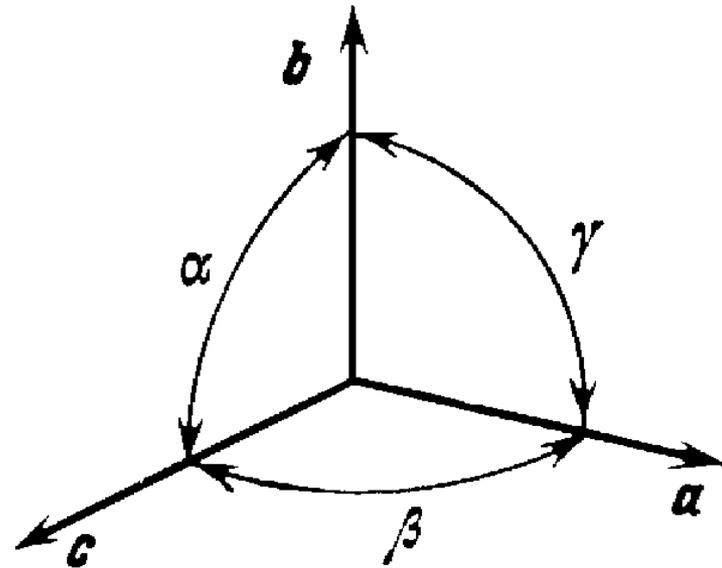
Действие оси 2 и плоскости зеркального отражения обуславливает наличие второй плоскости.



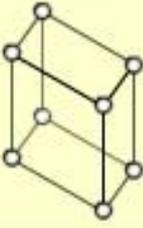
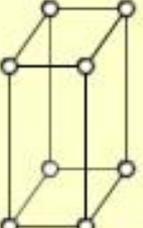
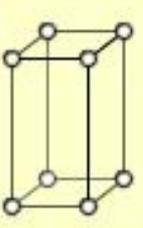
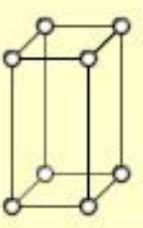
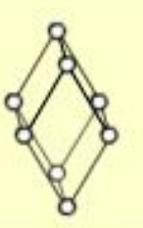
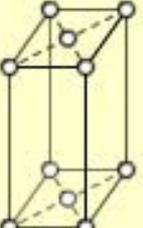
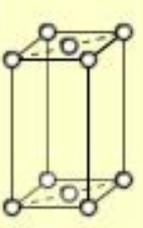
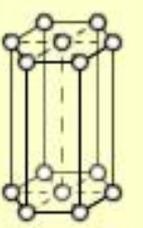
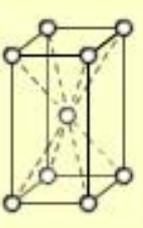
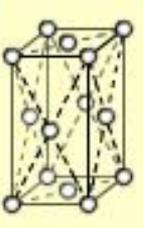
В результате имеем точечную группу симметрии $2mm$ с четырьмя эквивалентными точками

Трехмерные кристаллические решетки

- Решетки Браве
- Существует четырнадцать трехмерных пространственных решеток Браве, которые подразделяются
- на семь систем (сингоний), в соответствии с семью типами элементарных ячеек.



Решетки Бравэ

Сингония Тип решетки	Три- клинная	Моно- клинная	Ромби- ческая	Тетра- гональная	Триго- нальная (ромбозд- рическая)	Гексаго- нальная	Куби- ческая
Примитивный							
Базоцентри- рованный							
Объемноцен- трированный							
Гранецентри- рованный							

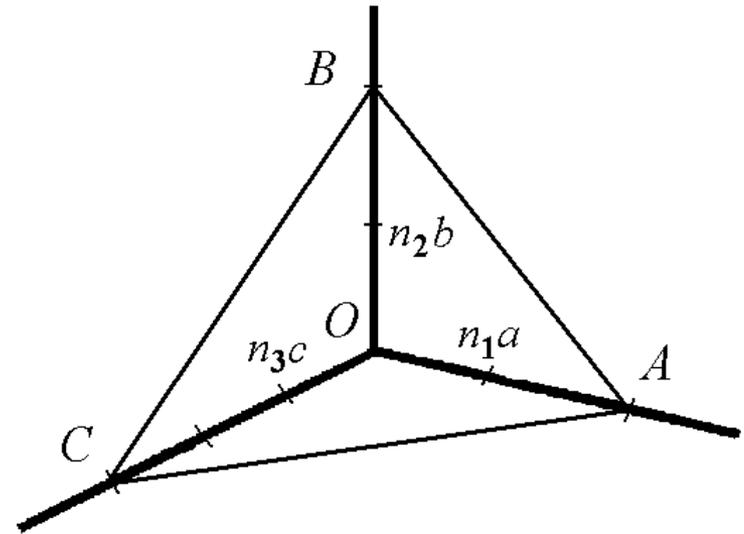
Решетки Браве

Название сингонии	Выбор осей *	Независимые параметры решетки	Фиксируемые параметры и взаимосвязь между параметрами	Типы решеток
Триклинная	X, Y, Z — любые ряды с $\min V_{abc}$	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	—	P
Моноклинная	Z — установка: $Z \parallel 2$ или $\bar{2}$; $X, Y \perp 2$ или $\bar{2}$ с $\min S_{ab}$	a, b, c, γ	$\alpha = \beta = 90^\circ$	$P, B(A)$
	Y — установка: $Y \parallel 2$ или $\bar{2}$; $X, Z \perp 2$ или $\bar{2}$ с $\min S_{ac}$	a, b, c, β	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$P, C(A)$
Ромбическая	$X, Y, Z \parallel 2$ или $\bar{2}$	a, b, c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P, C(A, B), I, F$
Тетрагональная	$Z \parallel 4$ или $\bar{4}$; $X, Y \perp 4$ или $\bar{4}$; $X \perp Y$ с $\min S_{ab}$	a, c	$a = b$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Гексагональная (включая тригональную подсингонию)	$Z \parallel 3, \bar{3}, \bar{6}$ или 6 ; $X, Y \perp 3, \bar{3}, \bar{6}$, или 6 ; $\angle (X, Y) = 120^\circ$ с $\min S_{ab}$	a, c	$a = b$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Тригональная подсингония, дополнительно **	X, Y, Z одинаково наклонены к 3 ; $\angle (X, Y) = \angle (X, Z) = \angle (Y, Z)$ с $\min V_{abc}$	a, α	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma$	R
Кубическая	$X, Y, Z \parallel 2, \bar{4}$ или 4 ; $X \perp Y \perp Z$	a	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F

Координатные системы, метрика решеток кристаллов разных сингоний и типы решеток по Браве

Кристаллографические плоскости и направления

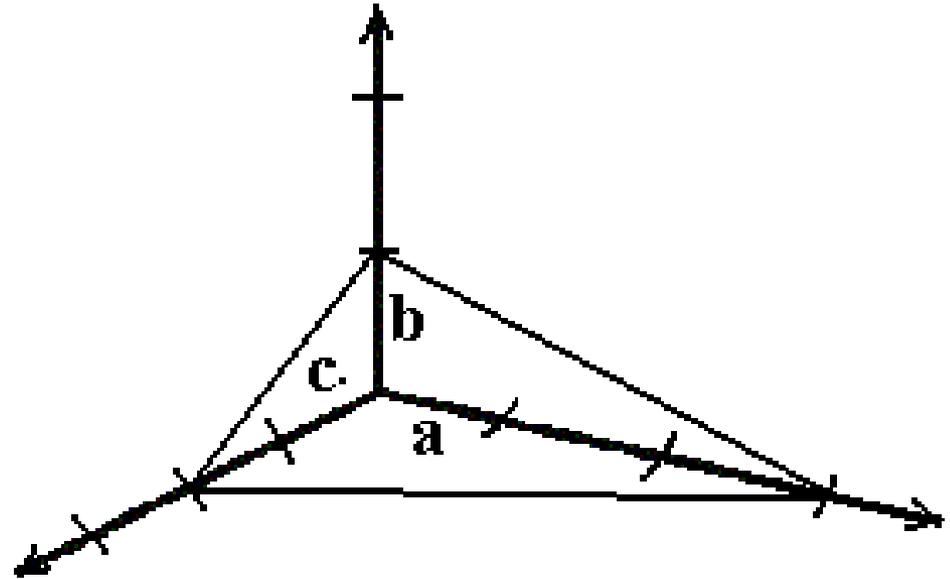
- Положение плоскости ABC задается набором целых чисел h, k, l ,
- в качестве h, k , и l выбирают наименьшие целые числа, удовлетворяющие уравнению справа.
- Плоскость, которая удовлетворяет этим условиям, имеет *индексы Миллера* (hkl) .



$$h : k : l = \frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3}$$

Правила определения индексов Миллера (William Miller):

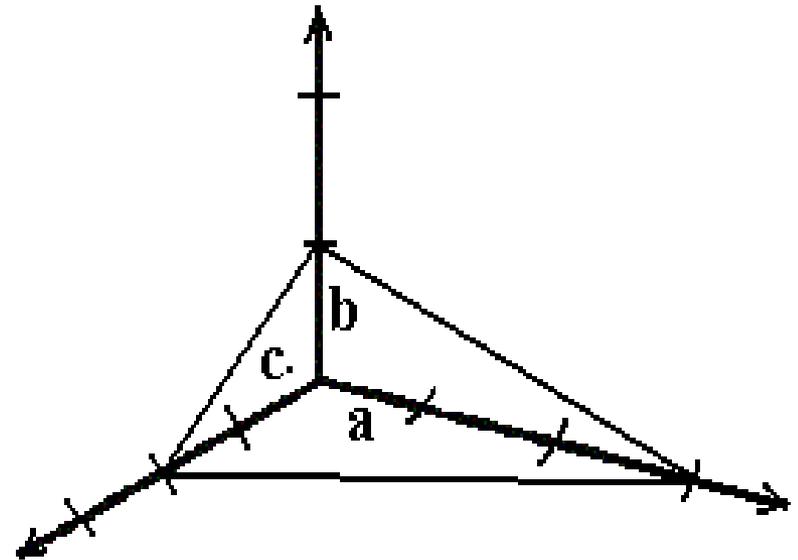
- определить точки пересечения с осями в единицах векторов трансляции **a**, **b**, **c**;
- записать обратные величины каждого числа
- представить отношение этих обратных величин как отношение наименьших целых чисел h, k, l , имеющих отношение указанных дробей;



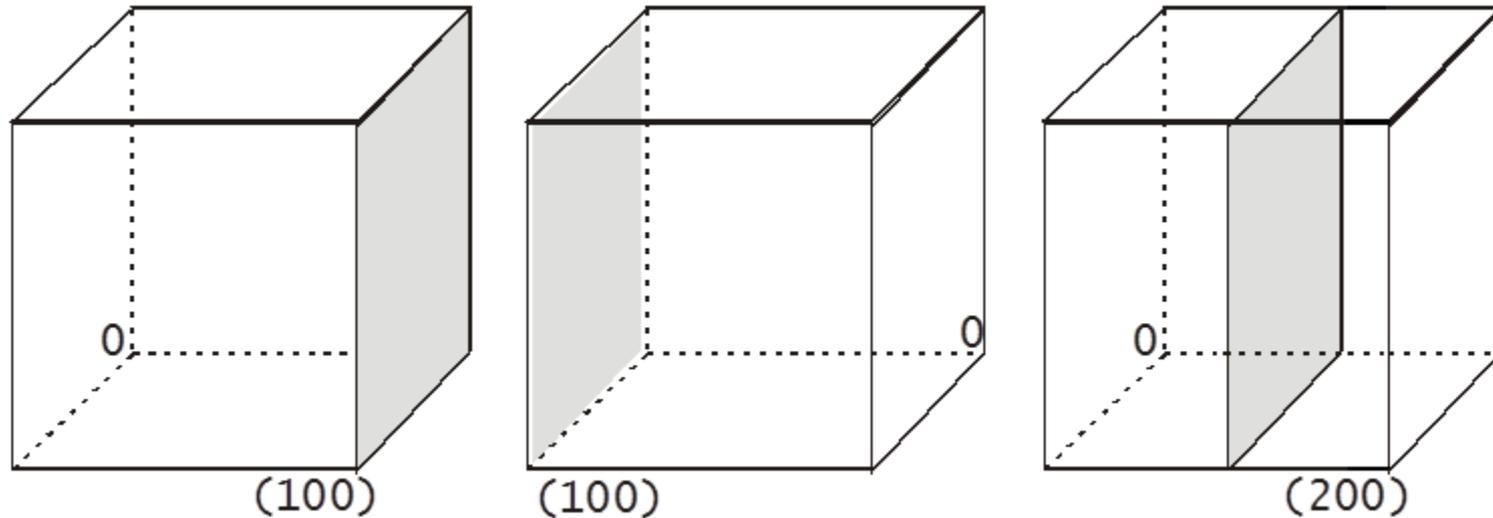
величины h, k, l называются индексами Миллера, заключаются в круглые скобки (hkl) и определяют кристаллическую плоскость.

Определить индексы Миллера для плоскости на рисунке

1. Точки пересечения с осями в единицах a , b , c - 3, 1 и 2
2. Обратные величины: $1/3$, 1 и $1/2$
3. Наименьшие целые: 2, 6 и 3
4. Плоскость, имеет *индексы Миллера* (263)



Кристаллографические плоскости



Плоскости (100) и $(\bar{1}00)$, связаны друг с другом трансляционной симметрией.

Плоскости, эквивалентные по характеру симметрии обозначаются символом $\{hkl\}$,

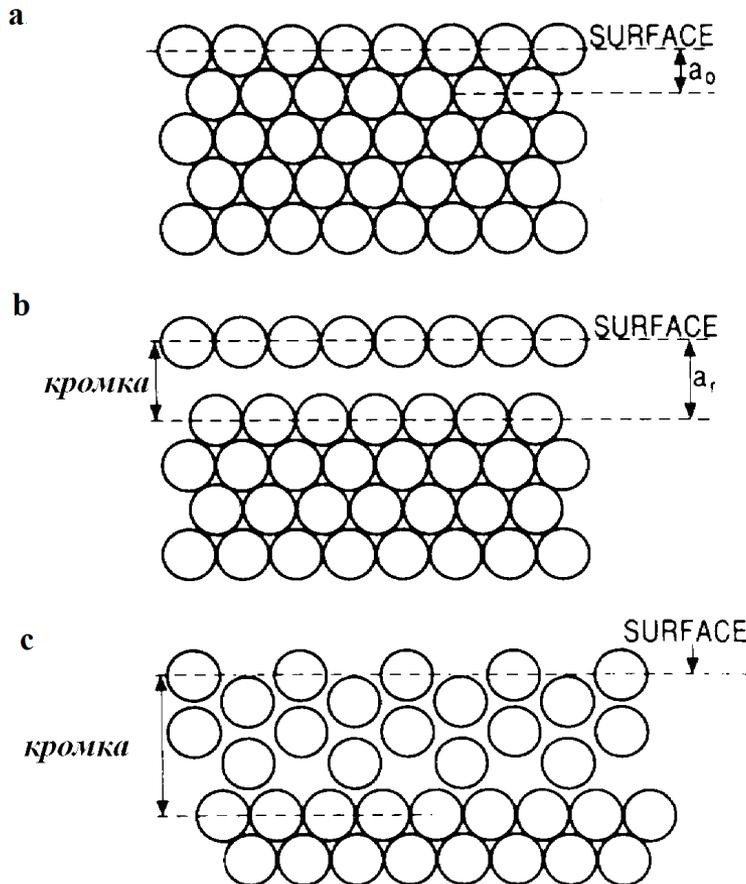
например, все грани куба можно обозначить $\{100\}$.

Плоскость (200) параллельна плоскости (100) , но отсекает на оси a отрезок вдвое меньший.

Кристаллическая структура поверхности.

Минимизация полной энергии приповерхностных слоев обуславливает различие кристаллической структуры поверхности и объема.

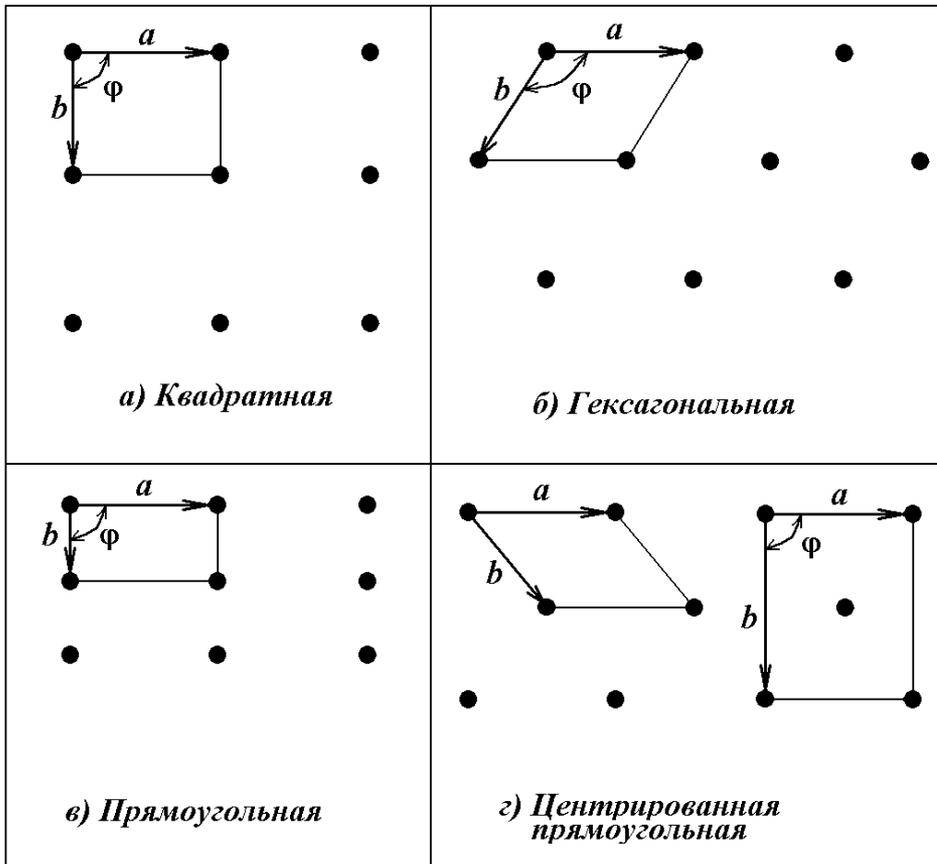
Потеря периодичности в вертикальном направлении меняет поверхностные свойства, появляются разорванные связи



Нарушенный поверхностный слой называют «кромка». Атомы перестраиваются в структуру, симметрия которой отличается от симметрии объема. Это явление, известное как *реконструкция* может менять многие поверхностно – чувствительные свойства: химические, электрические, оптические и сорбционные.

Кристаллическая структура поверхности; Структура объема (a); Смещение наружного слоя (b); Перестройка внешних слоев (c).

Двумерные кристаллические решетки.



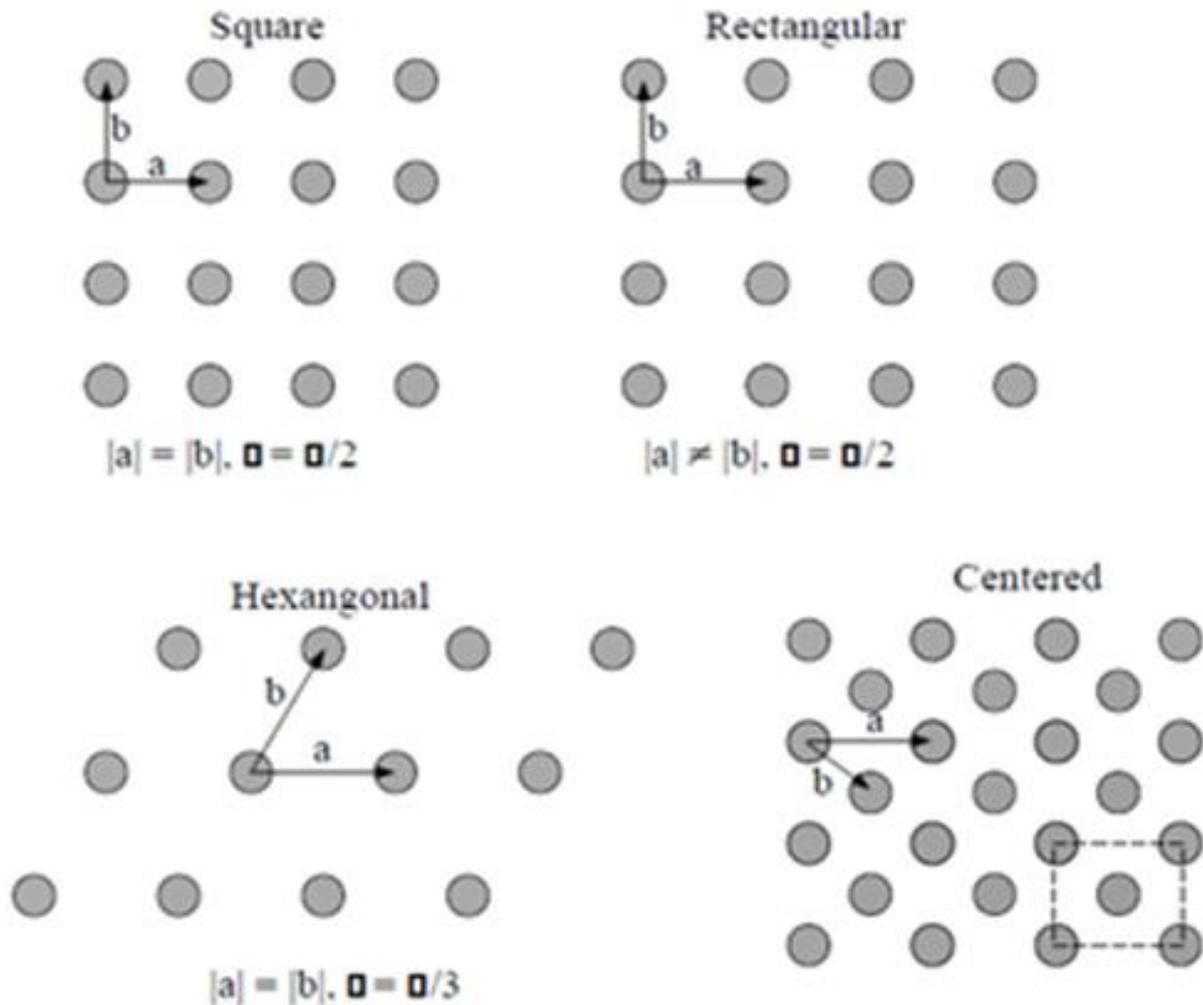
Поверхность кристалла является двумерным массивом. Для построения двумерной решетки выбираются вектора трансляции \mathbf{a} и \mathbf{b} и угол ϕ между ними. .

Решетка строится инвариантная по отношению к повороту и зеркальному отражению.

На векторы \mathbf{a} и \mathbf{b} налагаются ограничения, приводящие к специальному типу кристаллической решетки. Имеется 5 типов двумерных решеток Браве.

- Операции точечной группы 4 требуют, чтобы решетка была квадратной.
- Операции групп 3 и 6 определяют существование гексагональной решетки, так как эта решетка инвариантна по отношению к повороту на угол $2\pi/6$.
- Важные следствия имеет присутствие плоскости зеркального отражения m .

Двумерные кристаллические решетки.



Two dimensional lattice types of higher symmetry. These have higher symmetry since some are invariant under rotations of $2\pi/3$, or $2\pi/6$, or $2\pi/4$, etc. The centered lattice is special since it may also be considered as lattice composed of a two-component basis, and a rectangular unit cell (shown with a dashed rectangle).

Пять вариантов двумерных решеток Браве обладающие симметрией, вытекают из применения операций симметрии точечных групп к точкам решетки, приведены в таблице.

Решетка	Элементарная ячейка	Точечная группа симметрии
Косоугольная	Параллелограмм; $a \neq b$, $\varphi \neq 90^\circ$	2
Квадратная	Квадрат; ; $a = b$, $\varphi = 90^\circ$	$4mm$
Гексагональная	60° -ный ромб; $a = b$, $\varphi = 120^\circ$	$6mm$
Примитивная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$, $\varphi = 90^\circ$	$2mm$
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$, $\varphi = 90^\circ$	$2mm$

Связи в твердых телах

- В природе существует множество твердых тел различного типа, однако все они построены не более чем из ста химических элементов. Различия между ними обусловлены строением электронных оболочек взаимодействующих атомов, связь между которыми почти полностью обеспечивается *силами электростатического притяжения и отталкивания.*

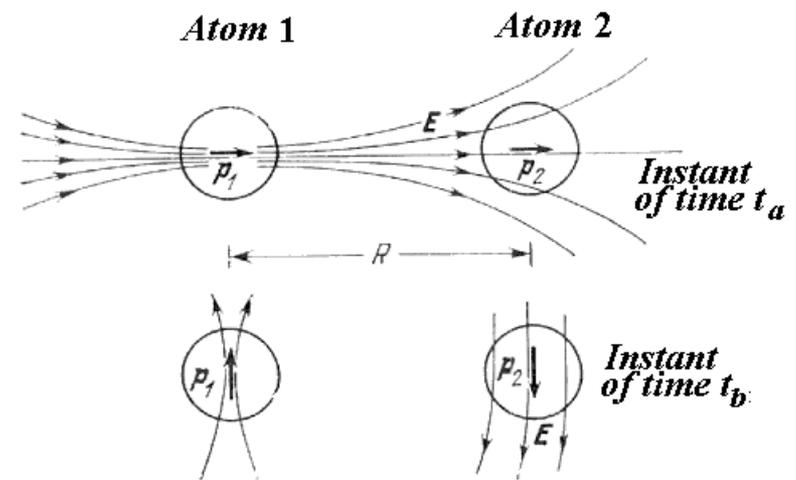
- Наличие стабильных связей между атомами в кристалле предполагает, что полная энергия кристалла меньше энергии любой другой конфигурации. Разность энергии кристалла и энергии такого же количества изолированных атомов называется *энергией связи*. Величина этой энергии лежит в интервале от 0,1 эВ/атом до 8 эВ/атом

Основные типы связей в кристаллах

- Ван-дер-ваальсова
- Ковалентная
- Ионная
- Водородная
- Металлическая

Вандерваальсово взаимодействие

- Слабое взаимодействие, которое имеет место между нейтральными атомами и молекулами



$$E = 2p_1 / r^3 \quad p_2 = \alpha E = 2\alpha p_1 / r^3$$

- Так как дипольные моменты p_1 и p_2 параллельны, то потенциальная энергия двух дипольных моментов может быть записана следующим образом

$$U(r) \approx -\frac{2p_1 p_2}{r^3} = -\frac{2\alpha p_1^2}{r^6}$$

$$U(r) \approx -\frac{4e^2 r_0^5}{r^6} \approx -\frac{10^{-58}}{r^6}$$

$$U(r) \approx -\frac{A}{r^6}$$

$$r_0 \approx 10^{-8} \text{ см}$$

потенциал Ленарда-Джонса.

ε и σ - константы.

полная энергия при

использовании

характерной длины ρ

для криптона

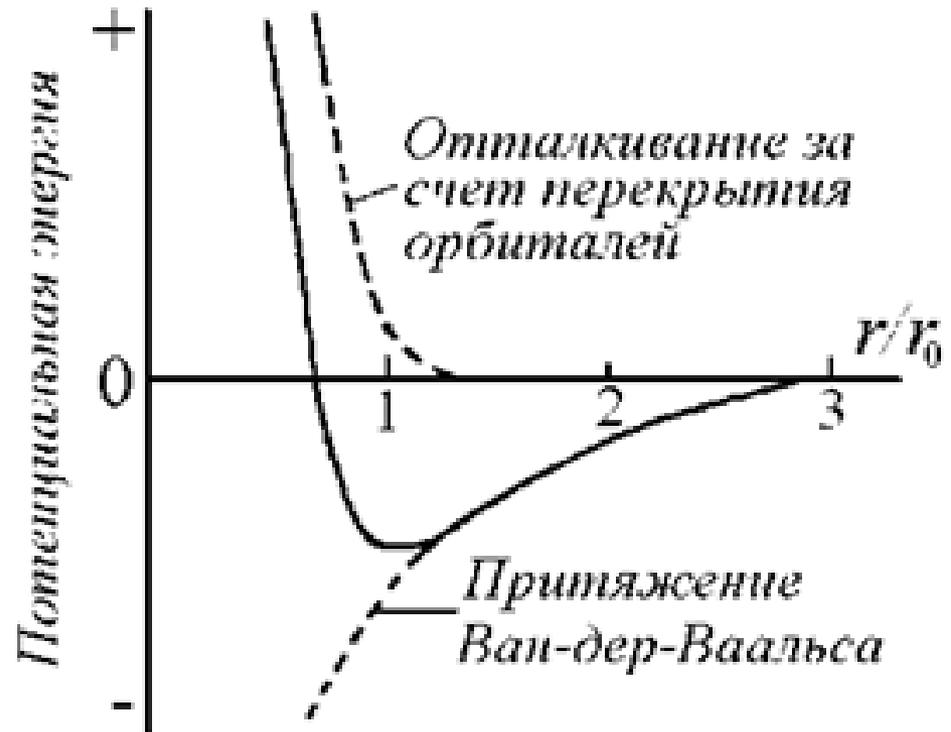
$U \approx 2 \cdot 10^{-14}$ эрг = $1.25 \cdot 10^{-2}$ эВ

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$U(r) \approx -\frac{A}{r^6} + \lambda \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$$

Вандерваальсово взаимодействие

**Полная
потенциальная
энергия Ван-дер-
Ваальса (сплошная
линия), полученная
при сложении
энергии
притяжения и
отталкивания**



Ковалентная связь

Ковалентная связь, которую иногда называют гомополярной, образуется за счет взаимодействия между двумя электронами в условиях, когда эти электроны обобществлены парой соседних атомов

Электроны, образующие связь, стремятся к частичной локализации в пространстве между двумя атомами, соединенными этой связью. Спины этих двух электронов антипараллельны.

Стационарные состояния молекулы описываются волновыми функциями $\psi(r)$, называемыми орбиталями.

Молекулярные орбитали выражаются в виде линейной комбинации атомных орбиталей. В квантовой физике такой подход называется МО ЛКАО, т.е. *молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей*.

Применение метода МО ЛКАО к молекуле водорода.

МО записывается в виде:
$$\Psi = c_1 \psi_1(r_1) + c_2 \psi_2(r_2)$$

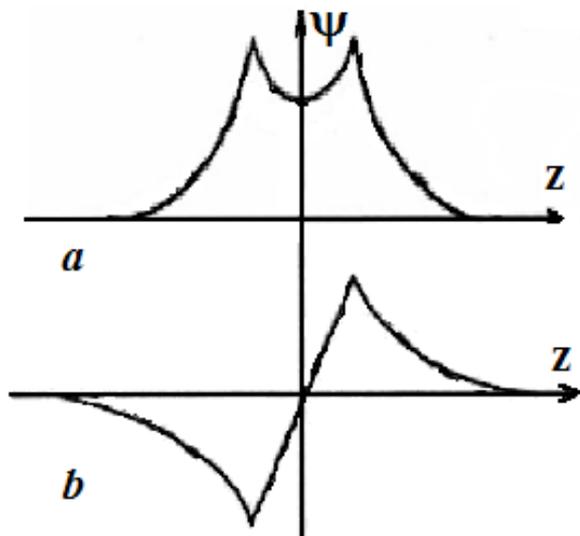
ψ_1 и ψ_2 - волновые функции основного состояния для двух атомов водорода, входящих в молекулу:

$$\psi_1(r_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_1}{a_0}\right); \quad \psi_2(r_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_2}{a_0}\right)$$

В результате решения получаются две МО, которые имеют вид:

$$\Psi_g = c_g (\psi_1 + \psi_2) \quad \text{и} \quad \Psi_u = c_u (\psi_1 - \psi_2)$$

Таким образом, при сближении атомов водорода и их взаимодействии 1s-орбитали образуют две молекулярные орбитали, а два электрона должны заполнить одну из них.



a) - четная волновая функция $1\sigma_g(\Psi_g)$

b) - нечетная $1\sigma_u(\Psi_u)$

H_2 молекула

N – теоретические расчеты.

В состоянии A

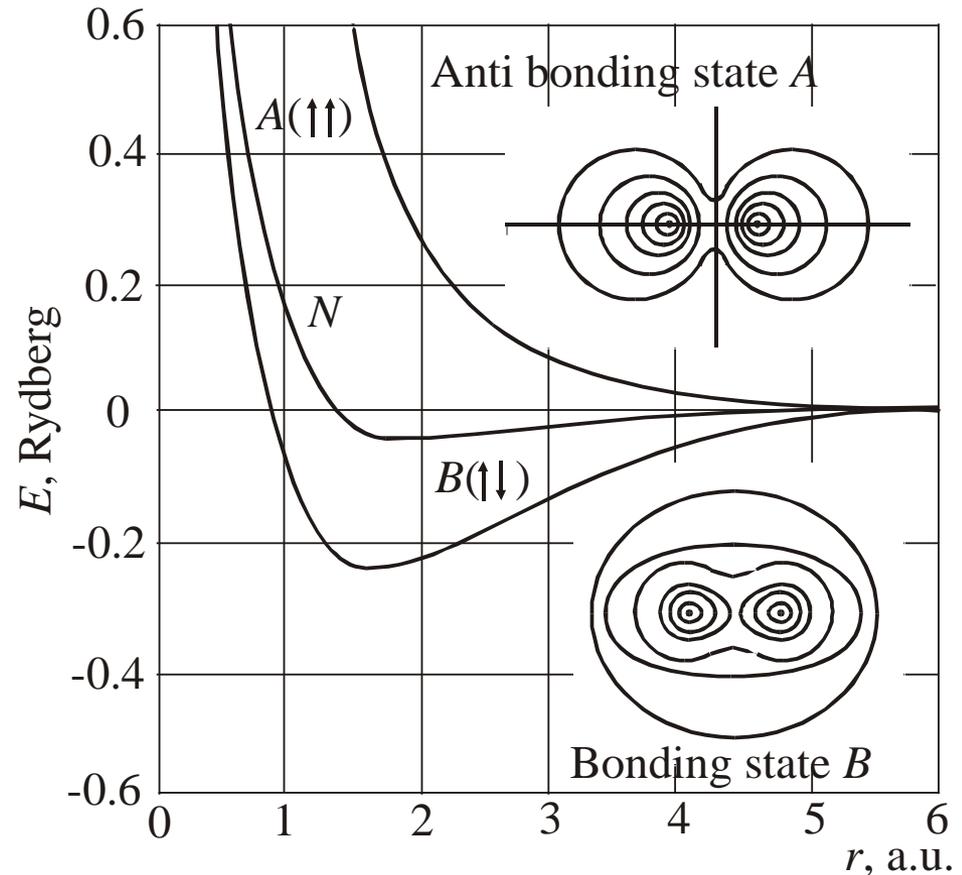
(разрыхляющая) спины
электронов параллельны.

В состоянии B (связывающее)

спины электронов
антипараллельны

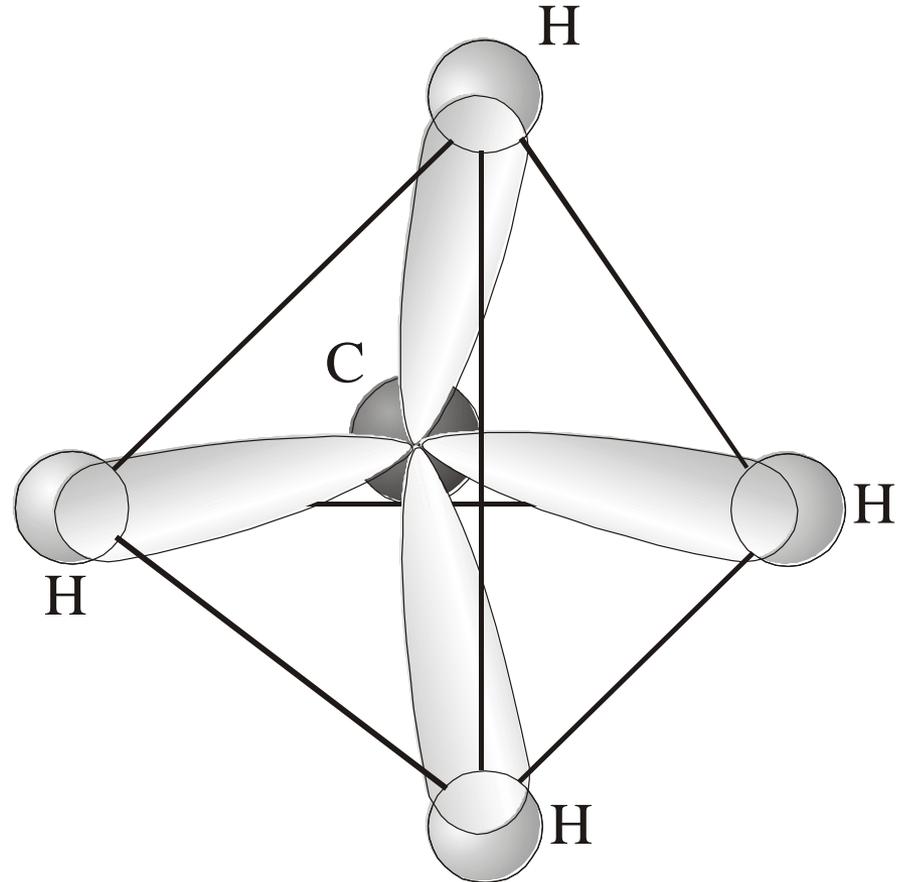
1 a.u. = 0.53 Å.

1 Rydberg = 13.6 eV.



Связи в CH_4 молекуле

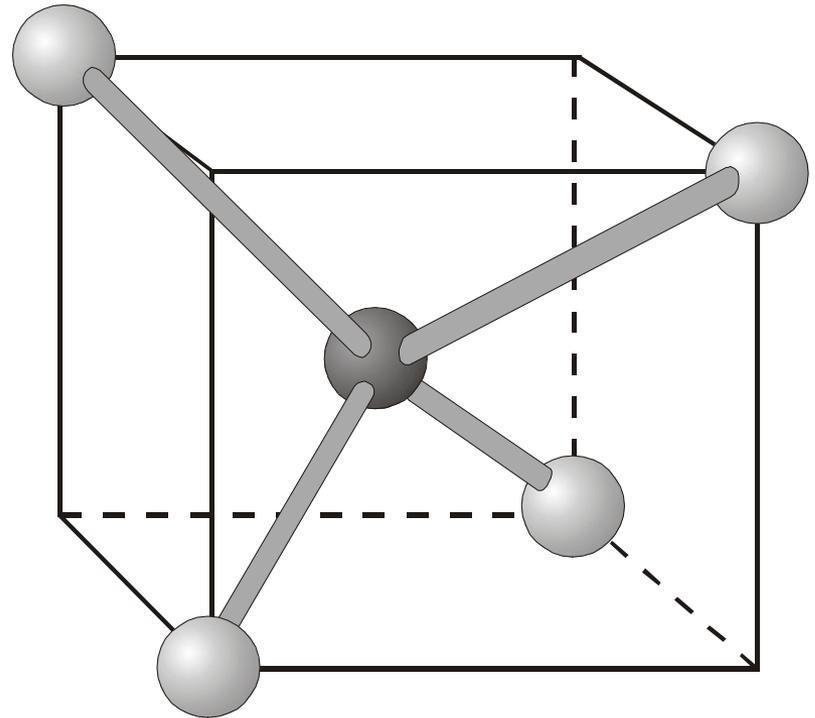
- *Схема угловой зависимости четырех ковалентных связей в молекуле CH_4 . Атом углерода расположен в центре тетраэдра, атомы водорода расположены в вершинах тетраэдра.*



Алмаз

Каждый атом углерода в алмазе ковалентно связан с четырьмя соседними атомами ковалентной связью

Формируется тетрагональная структура.

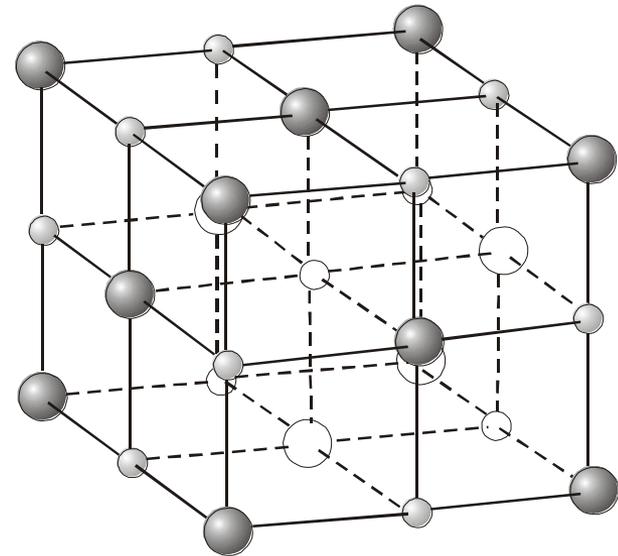


Ковалентная связь

- К веществам с ковалентной связью относятся:
- 1) большинство органических соединений;
- 2) твердые и жидкие вещества, у которых связи образуются между атомами галогенов (а также между парами атомов водорода, азота и кислорода);
- 3) элементы III группы (например, B), элементы IV (например, алмаз, Si, Ge, α -Sn), элементы V группы (например, As), элементы VI группы (например, Se, Te);
- 4) полупроводниковые соединения (например, AIIIBV, AIIIVI);
- 5) многие окислы и сульфиды металлов (например, Cu_2O , PbS).

Ионная связь

- Кристаллическая структура NaCl. Пространственная решетка – гранецентрированный куб, базис состоит из иона Na^+ с координатами 000 и иона Cl^- с координатами . (b) В кристалле каждый ион окружен шестью ближайшими соседями с зарядом противоположного знака



(a)

Ионная связь

В кристалле NaCl, электрон от Na переходит к Cl, в результате чего возникает катион Na⁺ (энергия ионизации 5,1 эВ) и анион Cl⁻ (выделяется энергия, равная энергии сродства к электрону 3,61 эВ) с электронными конфигурациями, характерными для атомов неона и аргона соответственно

(Na⁺ - $1s^22s^22p^6$, Cl⁻ - $1s^22s^22p^63s^23p^6$).

Энергия связи в кристалле NaCl обусловлена в основном кулоновским взаимодействием и составляет величину 7,9 эВ на одну молекулу.

Ионная связь

- Энергия взаимодействия ионов Na^+ и Cl^- может быть представлена в виде суммы

энергии кулоновского притяжения

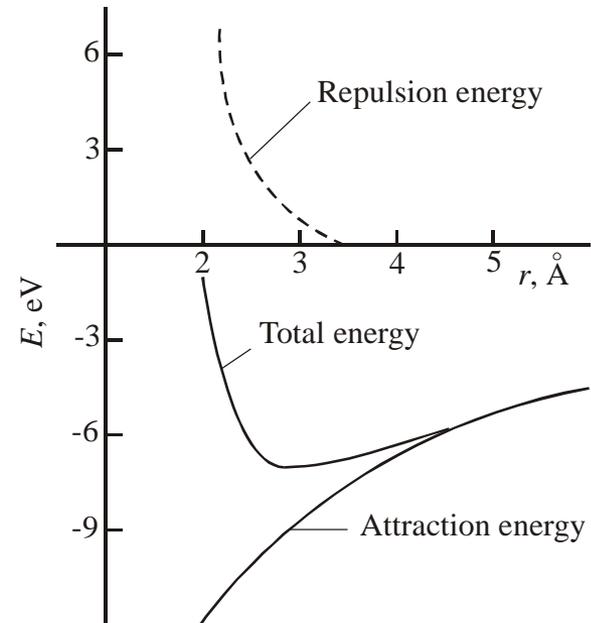
$$U_{\text{кул}} = e^2/4\pi\epsilon_0 r$$

и энергии отталкивания

$$U_{\text{отт}} = B \cdot \exp(-r/\rho)$$

Характерная длина $\rho = 0.345 \text{ \AA}$,
минимум полной энергии
приходится на расстояние
 $r_0 = 2.82 \text{ \AA}$

полная энергия кулоновского
притяжения, приходящаяся на одну
ионную пару



$$U(r) \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$$

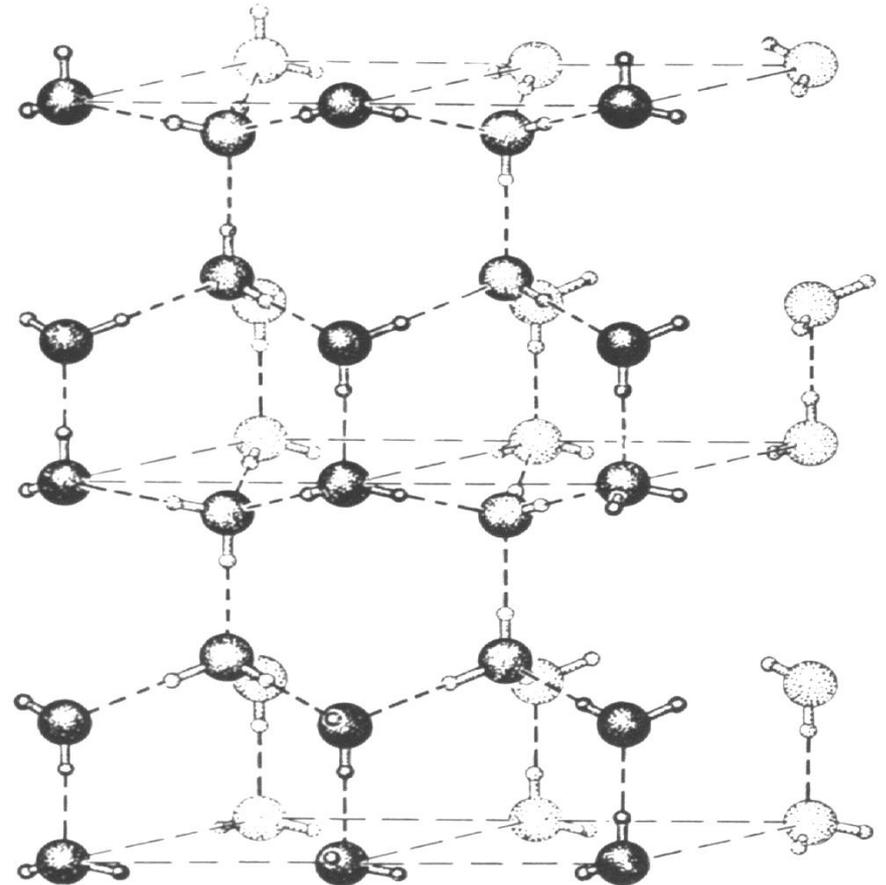
Ионная связь

- Полная энергия кулоновского притяжения, приходящаяся на *одну ионную пару* равна сумме бесконечного ряда
- Множитель α называется *постоянной Маделунга*

$$U(r) \approx -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\right) \left\{ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right\} =$$
$$= -1,748 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\right) = -\alpha \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\right)$$

Водородная связь

- В структуре льда каждый атом кислорода образует четыре водородных связи, вдоль граней тетраэдра. Расстояние O – O равно 2,76 Å. Каждый протон расположен на расстоянии 1,01 Å от своей молекулы и на расстоянии 1,75 Å от ядра соседней молекулы. В изолированной молекулы воды дистанция O – H равна 0,96 Å.



Металлическая связь

Основные черты металлического кристалла

- 1. Периодическое расположение атомных остатков, или ионов.
- 2. Квазиоднородная плотность отрицательного заряда обусловлена всеми внешними электронами, движущимися с тепловыми скоростями. Они образуют «газ» свободных электронов, равномерно распределенных по всему пространству. Коллективное действие этих электронов обеспечивает связь в твердом теле. Плотность свободных электронов может составлять от одного электрона на атом и выше в зависимости от валентности атомов, образующих металл.

Металлическая связь

- Металлы представляют собой совокупность положительно заряженных «ионных остовов» с промежутками между ионами, заполненными «электронным газом» таким образом, что на макроскопическом уровне система остается электронейтральной

