

В. И. ТОМИЛИН

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ**

**УЧЕБНИК**

*Рекомендовано*

*Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации  
по образованию в области радиотехники, электроники,  
биомедицинской техники и автоматизации  
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по специальностям «Проектирование и технология  
радиоэлектронных средств» и «Проектирование и технология  
электронно-вычислительных средств» направления  
«Проектирование и технология электронных средств»*



Москва

Издательский центр «Академия»

2010

УДК 541.1(075.8)

ББК 24.5я73

T56

Рецензенты:

зав. лабораторией ЭД и СВЧ электроники ИФ СО РАН, д-р техн. наук, проф.

*Б. А. Беляев;*

канд. техн. наук, доц. кафедры «Микрорадиоэлектроника и технология радиоаппаратуры» Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» *Г. Ф. Баканов*

**Томилин В. И.**

T56 **Физико-химические основы технологии электронных средств : учебник для студ. высш. учеб. заведений / В. И. Томилин. — М. : Издательский центр «Академия», 2010. — 416 с. ISBN 978-5-7695-4712-6**

Изложены современные представления о физико-химических основах технологических процессов электроники, особенности термодинамики химических и фазовых равновесий, кинетические характеристики процессов. Рассмотрены процессы зародышеобразования, роста слоев новой фазы, методы проведения термодинамического анализа.

Для студентов высших учебных заведений.

УДК 541.1(075.8)

ББК 24.5я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом без согласия правообладателя запрещается*

© Томилин В. И., 2010

© Образовательно-издательский центр «Академия», 2010

ISBN 978-5-7695-4712-6

© Оформление. Издательский центр «Академия», 2010

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
-------------------	---

## Глава 1

### **Характеристика фазового состояния и структуры материалов. Элементы кристаллографии**

1.1. Основные понятия и определения .....	7
1.2. Кристаллическая решетка и структура идеальных кристаллов .....	9
1.3. Закон рациональных отношений. Метод кристаллографического индирования .....	13
1.4. Симметрия твердых тел .....	16
1.5. Принцип Кюри. Квазикристаллы .....	18
1.6. Кристаллографические проекции .....	22
1.7. Применение тензорного анализа к описанию физических свойств кристаллов .....	24
1.8. Основные типы кристаллических структур .....	27
1.9. Дефекты структуры реальных кристаллов .....	33

## Глава 2

### **Элементы кристаллохимии**

2.1. Основные понятия и определения .....	43
2.2. Молекулярные кристаллы .....	45
2.3. Металлические кристаллы .....	47
2.4. Ковалентные кристаллы .....	49
2.5. Ионные кристаллы .....	50

## Глава 3

### **Термодинамический метод описания свойств материалов и процессов их получения**

3.1. Предмет и задачи термодинамики. Основные понятия и определения .....	54
3.2. Энергетические характеристики термодинамических систем .....	59
3.2.1. Внутренняя энергия .....	59
3.2.2. Формы передачи энергии. Первое начало термодинамики .....	60
3.2.3. Тепловые эффекты. Энтальпия. Тепловой эффект химической реакции .....	63

3.2.4. Закон сохранения массы .....	66
3.2.5. Уравнение Гиббса .....	68
3.2.6. Теплоемкость .....	68
3.3. Термодинамические процессы .....	75
3.3.1. Общая характеристика термодинамических процессов .....	75
3.3.2. Направление протекания процессов. Энтропия .....	79
3.3.3. Второе начало термодинамики .....	84
3.3.4. Энтропия обратимых и необратимых процессов .....	89
3.3.5. Условие теплового равновесия закрытых систем .....	92
3.3.6. Возрастание энтропии, обусловленное процессами массопереноса .....	93
3.3.7. Возрастание энтропии, обусловленное химическими реакциями .....	95
3.3.8. Объединенная форма первого и второго начал термодинамики .....	97
3.4. Термодинамические потенциалы .....	98
3.4.1. Характеристические функции .....	98
3.4.2. Условия самопроизвольности процессов в открытых системах .....	103
3.4.3. Химический потенциал .....	105
3.4.4. Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса— Дюгема .....	106

## Глава 4

### Химические равновесия. Методы управления химическими превращениями

4.1. Общие условия равновесия и направления протекания процессов .....	110
4.2. Химическое равновесие .....	113
4.3. Закон действующих масс. Константа химического равновесия .....	114
4.4. Уравнения изотермы химической реакции .....	119
4.5. Температурная зависимость константы химического равновесия .....	122
4.6. Температурная зависимость теплового эффекта. Закон Кирхгофа .....	125
4.7. Третье начало термодинамики. Температурная зависимость энтропии химической реакции .....	129
4.8. Расчет изотермы химической реакции. Метод Темкина— Шварцмана .....	132

## Глава 5

### Термодинамика растворов

5.1. Основные понятия и определения .....	135
5.2. Термодинамические функции идеального газа .....	137
5.3. Летучесть и активность .....	141

5.4. Классификация растворов .....	142
5.5. Давление насыщенного пара чистого вещества .....	147
5.6. Давление насыщенного пара над растворами. Законы Рауля и Генри .....	149
5.7. Давление насыщенного пара над раствором летучих компо- нентов. Законы Коновалова .....	153
5.8. Перегонка летучих жидких смесей. Ректификация .....	158

## Глава 6

### Фазовые равновесия

6.1. Основные понятия и определения .....	164
6.2. Общие условия фазового равновесия .....	166
6.3. Правило фаз Гиббса .....	169
6.4. Фазовые диаграммы .....	171
6.5. Условия фазового равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона .....	172
6.6. Фазовые переходы первого и второго рода .....	177
6.7. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах .....	182
6.7.1. Общие условия равновесия бинарных систем. Коэффициент распределения .....	182
6.7.2. Диаграммы плавкости систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии .....	186
6.7.3. Системы с простой эвтектикой .....	191
6.7.4. Системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии .....	193
6.7.5. Диаграммы состояния бинарных систем с химическими соединениями .....	197
6.8. Термодинамика фазовых равновесий бинарных систем .....	205
6.9. Особенности фазовых диаграмм многокомпонентных систем .....	211

## Глава 7

### Принципы кинетического описания и анализа технологических процессов

7.1. Некоторые положения термодинамики необратимых процессов .....	217
7.1.1. Общие сведения .....	217
7.1.2. Теория Онзагера .....	219
7.1.3. Флуктуации. Устойчивость замкнутых систем .....	221
7.1.4. Принцип локального равновесия .....	225
7.1.5. Стационарные состояния. Теорема Пригожина о минимуме производства энтропии .....	227
7.2. Кинетика химических реакций .....	230
7.2.1. Основные понятия химической кинетики .....	230
7.2.2. Скорость химической реакции .....	232

7.2.3. Кинетическое уравнение химического процесса и порядок реакции .....	235
7.2.4. Температурная зависимость скорости химической реакции. Энергия активации и уравнение Аррениуса .....	237
7.2.5. Теория переходного состояния .....	241
7.3. Кинетика и механизмы диффузионных процессов .....	243
7.3.1. Термодинамический подход к анализу диффузионных процессов. Законы Фика .....	243
7.3.2. Механизмы диффузии .....	246
7.3.3. Некоторые частные случаи решения второго уравнения диффузии .....	253
7.3.4. Двухстадийная диффузия .....	258
7.4. Основные кинетические характеристики процессов. Пограничные слои .....	261
7.5. Основные положения кинетики гетерогенных процессов .....	265
7.6. Механизм и кинетика процессов окисления .....	271
7.6.1. Механизм и кинетика термического окисления .....	271
7.6.2. Методы получения оксидных пленок .....	277
7.7. Механизм и кинетика процессов испарения .....	281

## Глава 8

### Поверхностные явления. Адсорбция

8.1. Общие сведения о поверхности .....	290
8.2. Атомная структура поверхности. Межфазная энергия .....	293
8.3. Адсорбция на поверхности твердых тел .....	298
8.4. Термодинамика и кинетика адсорбционных процессов. Изотермы адсорбции .....	304

## Глава 9

### Термодинамика и кинетика процессов зародышеобразования и формирования новой фазы

9.1. Движущие силы процессов зародышеобразования .....	310
9.2. Термодинамическая модель зародышеобразования .....	313
9.2.1. Термодинамические характеристики процесса зародышеобразования .....	313
9.2.2. Гомогенное зародышеобразование .....	316
9.2.3. Гетерогенное зародышеобразование .....	321
9.2.4. Кинетические характеристики процесса зародышеобразования .....	325
9.3. Кинетическая модель зародышеобразования .....	328
9.4. Основные стадии процесса формирования слоев новой фазы .....	330

## Глава 10

### Физико-химические основы эпитаксиальных процессов

10.1. Основные понятия и определения .....	339
--	-----

10.2. Термодинамика и кинетика ориентированного зародышеобразования .....	341
10.3. Методы получения эпитаксиальных структур .....	346

## **Глава 11**

### **Принципы термодинамического анализа технологических процессов**

11.1. Простые и сложные процессы .....	356
11.2. Термодинамический анализ простых процессов .....	358
11.3. Термодинамический анализ сложных процессов .....	361
11.3.1. Общие сведения .....	361
11.3.2. Термодинамический анализ гомогенных процессов .....	361
11.3.3. Термодинамический анализ гетерогенных процессов .....	366

## **Глава 12**

### **Термодинамика и кинетика процессов химического осаждения из газовой фазы**

12.1. Общие сведения .....	372
12.2. Реакции разложения .....	374
12.3. Реакции восстановления .....	384
12.4. Газотранспортные химические реакции .....	388
12.5. Термодинамика и кинетика процессов химического транспорта .....	394
Заключение .....	403
Список литературы .....	404

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Современные технологии создания электронных средств, в которых используется огромное количество материалов, являются наиболее динамичной частью электроники в целом. При этом постоянно возрастают требования к структурному совершенству используемых материалов, их чистоте и технологиям производства.

Технология производства электронных средств (ЭС) включает в себя огромное число технологических операций, часто сопровождаемых появлением нежелательных побочных эффектов. Следовательно, при разработке, анализе и внедрении перспективных технологий необходимо проведение комплекса физико-химических и физико-технологических исследований, обеспечивающих получение желаемых результатов.

Многообразие последних достижений физики твердого тела, материаловедения, органической и элементоорганической химии, открытие новых физических процессов, разработка и создание принципиально новых технологических приемов и методов не позволяет детально изучить конструктивные и технологические особенности того или иного конкретного изделия электроники.

Любые технологические процессы основываются на известных физико-химических, термодинамических или электрохимических закономерностях. Это позволяет управлять структурными, электрическими, механическими, химическими и рядом других (не менее важных) свойств материалов, а также выделить и определить общие физические закономерности, управляющие их свойствами или свойствами используемых технологических процессов. Такой подход к изучению электронной технологии, удачно примененный автором книги [1], использован и при написании данного учебника.

К настоящему времени издано большое число работ по практическому применению положений классической термодинамики и термодинамики необратимых линейных процессов в технологии создания материалов ЭС и материаловедении. Совершенно очевидно, что специалисты, работающие в этой области, должны хорошо представлять, какие физико-химические закономерности являются основой тех или иных технологических операций, и уметь прогнозировать их протекание, а также уметь осуществлять оптимальный выбор материалов с учетом взаимосвязи между их составом, структурой и свойствами, выполнять



термодинамические и кинетические расчеты основных технологических процессов получения материалов и изделий электронной техники.

Однако опубликованные отечественные и зарубежные монографии предназначены для специалистов, имеют ограниченный тираж и не могут быть рекомендованы студентам в качестве основной учебной литературы, а существующие учебники и учебные пособия практически не освещают эти вопросы.

Данный учебник является попыткой автора закрыть указанный пробел посредством последовательного изложения физико-химических основ технологических процессов производства электроники в форме, удобной для изучения студентами. Поскольку в настоящем учебнике рассматривается технология создания микро- и нанoeлектронных устройств и происходящих при этом процессов с позиций термодинамики, в него не включены вопросы высокоэнергетического воздействия на материалы, которые подробно освещаются в специальных курсах и многочисленных изданиях.

Главы 1 и 2 учебника посвящены изложению наиболее важных положений геометрической кристаллографии и кристаллохимии, аналитическим методам описания кристаллических структур, анализу взаимосвязи их внутреннего строения и симметрии твердых тел с физико-химическими свойствами.

В главе 3 на основе статистического подхода детально рассмотрены фундаментальные вопросы классической термодинамики, что необходимо для понимания общих физических закономерностей, управляющих свойствами материалов и применяемых при производстве ЭС технологий. Подробное изложение этих вопросов объясняется отсутствием в Государственном образовательном стандарте для данной специальности курса «Физическая химия», являющегося базовым при решении многих практических задач, связанных с целенаправленным управлением свойствами материалов и разработкой прогрессивных технологий создания ЭС, что, по мнению автора, затрудняет изучение многих специальных курсов.

Глава 4 посвящена изложению основных термодинамических закономерностей, управляющих направлением протекания химических реакций, а также изучению условий химического равновесия и практического использования имеющихся теоретических законов для управления химическими превращениями веществ.

В главе 5 рассмотрены термодинамические основы теории растворов, базовые положения которой используются при разработке технологических процессов получения твердых растворов полупроводниковых материалов, а также методов их легирования и очистки.

В главе 6, являющейся классической для материаловедения, освещаются термодинамические аспекты фазовых равновесий. Ис-

пользование термодинамического подхода к анализу многокомпонентных систем и гетерогенных равновесий позволяет выявлять характер и особенности взаимодействия компонентов, разрабатывать эффективные методы синтеза новых материалов и управления их свойствами.

В главе 7 изложены основы кинетического и физико-статистического анализа технологических процессов. Особое внимание уделено термодинамике необратимых линейных процессов, являющихся основой диффузионной и химической кинетики. С термодинамических и кинетических позиций рассматриваются диффузионные процессы, процессы окисления и испарения. Анализируются основные кинетические закономерности сложных гетерогенных процессов, управляющие процессами формирования слоев новой фазы вещества.

В главе 8 предметом изучения являются термодинамические и кинетические особенности поверхностных процессов, играющих важную роль в технологии производства микро- и нанoeлектронных устройств, так как любое воздействие на материал или изделие начинается с взаимодействия технологической среды или инструмента с поверхностью. Поверхностные явления и межфазные взаимодействия определяют важнейшие характеристики практически всех элементов ЭС.

Главы 9 и 10 посвящены изучению процессов зародышеобразования и эпитаксиального выращивания полупроводниковых слоев формирующихся структур, так как начальные стадии образования и роста слоев новой фазы определяют их кристаллографические, электрофизические, механические и другие характеристики. Здесь же рассматриваются модельные представления процессов гомогенного и гетерогенного образования, термодинамические и кинетические условия ориентированного роста, а также методы получения эпитаксиальных полупроводниковых структур.

Технологии производства включают в себя чрезвычайно сложные гетерогенные процессы, протекающие с участием твердых, жидких и газообразных сред.

Для правильной организации этих процессов необходимо знание термодинамических, кинетических и других закономерностей, на которых они основываются. Такой подход наиболее оптимален, поскольку полученные при этом достаточно достоверные сведения о процессе позволяют минимизировать трудовые и временные затраты на разработку ЭС.

Одним из этапов создания ЭС является проведение термодинамического анализа (ТДА), позволяющего установить вероятность осуществления отдельных стадий и технологического процесса в целом, а также направление его протекания и границы возможного варьирования внешних условий (температуры, давления, исходного соотношения вводимых компонентов) и т. д.

В главе 11 на базе теоретических сведений, изложенных в предыдущих главах, рассматриваются существующие методики и особенности проведения термодинамического анализа простых и сложных процессов. При этом особое внимание уделено термодинамическим методам анализа сложных гомогенных и гетерогенных систем.

В главе 12 подробно рассматриваются газофазные методы получения тонких пленок различного назначения, а также приводятся методики проведения термодинамического анализа процессов разложения, восстановления и химического транспорта.

# ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ. ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

## 1.1. Основные понятия и определения

Для начала рассмотрим наиболее важные разделы геометрической кристаллографии, аналитические методы описания кристаллических структур, взаимосвязь их внутреннего строения и симметрии с физическими свойствами, а также дефекты кристаллической структуры, определяющие основные структурно-чувствительные свойства твердых тел.

В зависимости от внешних условий (обычно температуры и давления) каждое вещество может находиться в трех состояниях: твердом, жидком и газообразном, называемых *агрегатными*.

При достаточно высоких температурах происходит термическая ионизация атомов, и вещество переходит в четвертое известное состояние — *плазменное*, в котором оно представляет собой равновесную «смесь» нейтральных атомов и молекул, положительных ионов и свободных электронов.

Существует класс органических веществ, которые в определенном температурном интервале занимают промежуточное положение между твердыми телами и жидкостями. Как твердые тела они обладают анизотропией различных свойств (структурных, электрофизических, оптических и др.), а как жидкости они текучи, могут образовывать капли и не имеют определенной формы. Это состояние называется *жидкокристаллическим*, или *мезоморфным* (промежуточным), а вещества, находящиеся в таком состоянии, — *жидкими кристаллами*.

В природе существует две разновидности твердых тел: кристаллические и аморфные.

В *кристаллических* телах частицы под влиянием действующих между ними сил располагаются строго упорядоченно по определенному закону и образуют пространственную кристаллическую решетку. Положение любой частицы в пределах этой решетки однозначно определяется ее взаимодействием с соседними частицами. При внешних условиях, обеспечивающих область устойчивого существования вещества, частицы, расположенные в узлах

кристаллической решетки, находятся в состоянии равновесия и обладают минимальной энергией. Единственной формой их движения являются беспорядочные колебания около положений равновесия. Энергия каждого такого теплового колебания квантована и называется *фононом*.

Характерным структурным признаком кристаллических твердых тел является геометрическая форма кристаллов, определяемая внутренними свойствами составляющих его веществ. Часто одни и те же атомы или молекулы при различных внешних условиях могут занимать различные структурные положения, т.е. образовывать отличающиеся друг от друга по пространственным характеристикам кристаллические формы, или *модификации*. Это явление называется *полиморфизмом*. Например, модификациями углерода являются алмаз, графит, фуллерены, нанотрубки.

Отличительным признаком кристаллических тел является и резко выраженная температура перехода их в жидкое состояние (температура плавления), которая для чистого вещества при постоянном давлении является физической константой.

Наиболее общим признаком кристаллов является *анизотропия* — зависимость различных их свойств от кристаллографических направлений.

Кристаллические твердые тела могут существовать как в виде одиночных кристаллов больших размеров, называемых *монокристаллами*, так и в виде множества хаотично сросшихся между собой мелких монокристаллов (зерен), называемых *поликристаллами*. В поликристаллах в пределах каждого зерна частицы расположены периодически, но при переходе от одного зерна к другому на границах раздела эта периодичность нарушается. Поликристаллы *изотропны*, т.е. их свойства одинаковы во всех направлениях.

Твердые вещества, не обладающие кристаллической структурой, являются *аморфными*. Аморфные тела характеризуются хаотическим расположением частиц. При нагреве они размягчаются и не имеют ярко выраженной температуры плавления. Предельным случаем аморфного состояния является идеальный газ. Часто аморфное состояние отождествляется с стеклообразным, что не совсем верно, поскольку в небольших элементах объема стекол наблюдается упорядоченное расположение частиц. Такие микрокристаллические образования, называемые *кристаллитами*, обладают кристаллической решеткой, свойственной структуре данного вещества в кристаллическом состоянии. Например, в кварцевом стекле структурными элементами являются тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ , соединенные вершинами.

Вне зависимости от своего агрегатного состояния физически однородное — *гомогенное* — вещество или совокупность нескольких тождественных по составу веществ, находящихся в равновесных состояниях, называется *фазой*. В пределах одной фазы ве-

щество может быть неоднородно в химическом отношении. Так, воздух химически неоднороден, поскольку представляет собой смесь кислорода с азотом и другими газами, а физически он однороден и является гомогенной однофазной системой. Вещества, состоящие более чем из одной фазы, часто называются *гетерогенными*.

Не следует отождествлять понятия «фаза» и «агрегатное состояние». Гетерогенная система может содержать несколько веществ в одном и том же агрегатном состоянии и быть многофазной из-за различия свойств этих фаз (например, смесь воды с бензином и другими несмешивающимися жидкостями).

Многофазная система может быть образована и одним веществом: либо разными аллотропными модификациями в одном агрегатном состоянии (например, смесь твердых красного и белого фосфоров, алмаза и графита и т.п.), либо находящимися в разных агрегатных состояниях (например, лед и вода).

Таким образом, все гомогенные части гетерогенных тел, одинаковые по химическому составу, строению и агрегатному состоянию, составляют одну фазу.

## **1.2. Кристаллическая решетка и структура идеальных кристаллов**

Кристаллография изучает физические свойства, процессы образования и роста кристаллов, а также их внешнюю и внутреннюю геометрию. Задачей кристаллографии является установление общих симметричных и термодинамических закономерностей для физических свойств кристаллов и их зависимости от внешних воздействий. Варьируя эти воздействия, можно создавать вещества с уникальными свойствами.

Совершенная геометрия кристаллов свидетельствует о наличии закономерностей в их внутреннем строении. И действительно, естественные плоские грани и ровные ребра кристаллов отражают их внутреннюю структуру, являются внешним выражением упорядоченного расположения атомов, ионов, молекул или их групп. Эти упорядоченные структурные частицы, расположенные правильными рядами в строгой иерархической последовательности, образуют пространственную кристаллическую решетку.

В реальных кристаллах упорядоченное расположение частиц нарушено вследствие тепловых колебаний, возбуждения атомов и других причин. Для простоты будем рассматривать идеальный кристалл, т.е. кристалл, в котором отсутствуют структурные нарушения, а частицы расположены в положениях равновесия, соответствующих центрам тяжести.

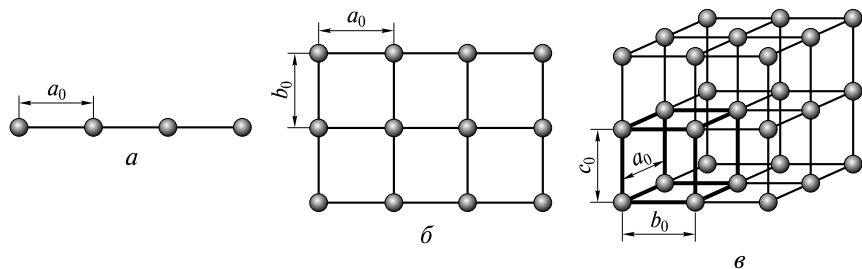


Рис. 1.1. Схематическое изображение решеток:

$a$  — одномерной;  $b$  — двухмерной;  $в$  — трехмерной;  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  — периоды кристаллических решеток; толстыми линиями выделена элементарная ячейка

Рассмотрим процесс периодического перемещения атома только в одном направлении вдоль координатной оси на расстояния, кратные междоатомным. В результате получим периодический ряд идентичных точек (рис. 1.1,  $a$ ), расположенных на расстояниях  $a_0$ ,  $2a_0$ ,  $3a_0$  и т.д. Такой периодический ряд называется *одномерной решеткой*, а вектор элементарного смещения — *трансляционным*. Кратчайшее расстояние между идентичными точками называется *периодом трансляции*, или *периодом кристаллической решетки*  $a_0$  в направлении выбранной трансляционной оси.

Перемещая исходный атом в перпендикулярном направлении на расстояние  $b_0$ , получим *двухмерную решетку* (рис. 1.1,  $b$ ). И, наконец, при трансляционном перемещении атома вдоль третьей координатной оси на расстояние  $c_0$  образуется *трехмерная решетка* (рис. 1.1,  $в$ ).

Таким образом, трехмерная решетка может быть получена с помощью операции трансляционной симметрии.

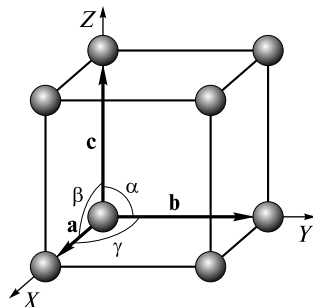
*Трансляционная симметрия* — это периодическое повторение в определенной последовательности элемента структуры в пространстве вдоль прямой, называемой осью трансляции.

Плоскости, проведенные перпендикулярно координатным осям, разбивают кристаллы на множество равных и параллельно ориентированных параллелепипедов (см. рис. 1.1,  $в$ ). Наименьший параллелепипед, образованный тремя векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , называется *элементарной ячейкой* кристаллической решетки (рис. 1.2), а вершины элементарной ячейки, в которых находятся атомы, — *узлами* кристаллической (элементарной) решетки. Объем элементарной ячейки не зависит от ее формы и является постоянным для данного типа структуры.

Элементарная ячейка определяется как элементарный объем твердого тела, из которого посредством бесконечного числа трансляций можно построить пространственную решетку, имеющую *дальний порядок* и отражающую симметрию кристалла.

Рис. 1.2. Схематическое изображение элементарной ячейки:

$\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  — трансляционные векторы;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — углы между векторами трансляции



Существование дальнего порядка является важнейшим признаком кристаллического состояния вещества. В стеклах и жидкостях некое упорядочение имеется лишь вблизи рассматриваемого атома (молекулы), т. е. для них характерен *ближний порядок*.

Как правило, векторы трансляции не перпендикулярны друг другу, а образуют между собой углы, отличающиеся от прямого ( $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ). В общем случае периоды трансляции по разным направлениям отличаются и по модулю ( $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ). Следовательно, отличаются и периоды кристаллической трехмерной решетки ( $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ).

В 1848 г. О. Браве показал, что все многообразие кристаллических структур сводится к 14 типам трансляционных решеток (названных решетками Браве), отличающихся формами элементарных ячеек и симметрией, и которые в зависимости от соотношения углов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  между осями и периодов трансляции  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  в трех направлениях образуют семь кристаллографических систем — *сингоний* (табл. 1.1).

Таблица 1.1

### Характеристики кристаллических систем

Кристаллическая система	Периоды трансляции	Соотношение между углами в элементарной ячейке
Триклинная	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Ромбическая	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбоэдрическая	$a_0 = b_0 = c_0$	$120^\circ < \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональная и тригональная	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



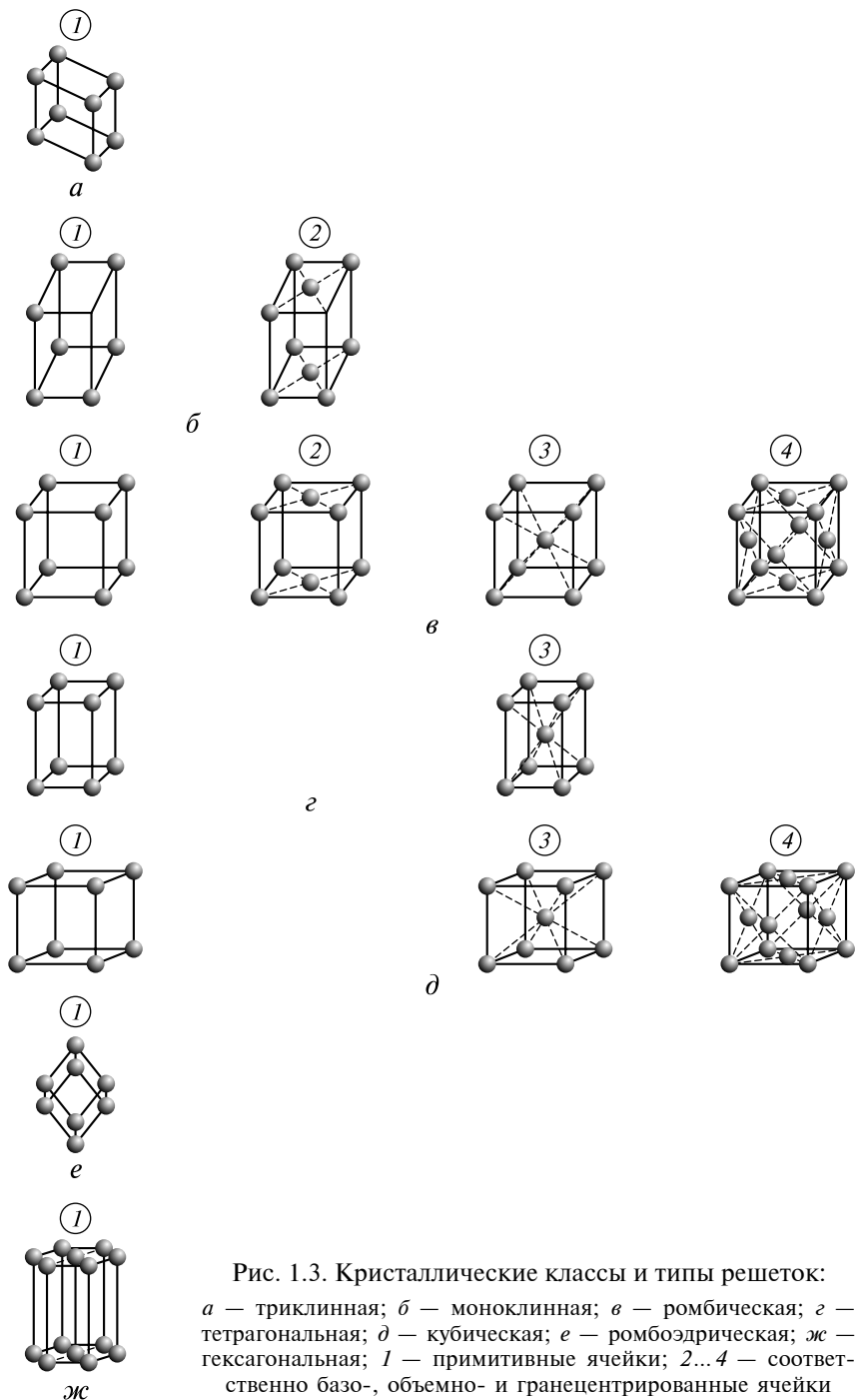


Рис. 1.3. Кристаллические классы и типы решеток:  
 а — триклинная; б — моноклинная; в — ромбическая; г —  
 тетрагональная; д — кубическая; е — ромбоэдрическая; ж —  
 гексагональная; 1 — примитивные ячейки; 2...4 — соответ-  
 ственно базо-, объемно- и гранецентрированные ячейки

На рис. 1.3 показаны различные типы решеток Браве, принадлежащие семи кристаллическим сингониям, где цифрой 1 обозначены примитивные ячейки, т.е. ячейки, у которых узлы имеются только в вершинах, а цифрами 2...4 — соответственно базов-, объемо- и гранецентрированные.

Из идентичности всех узлов в решетке Браве можно сделать следующий вывод: трансляционную решетку можно построить только из атомов одного сорта. Структуру сложного соединения можно воспроизвести, если «вставить» одну трансляционную решетку в другую. В этом случае периодом трансляции будет расстояние не между ближайшими ионами, а между ближайшими одноименными ионами.

### 1.3. Закон рациональных отношений. Метод кристаллографического индцирования

Обычно при описании кристаллических структур оси координат выбирают в соответствии с симметрией кристалла таким образом, чтобы они соответствовали характерным направлениям. Направления кристаллографических осей координат соответствуют направлениям ребер элементарной ячейки, т.е. направлениям в пространственной решетке с наименьшим периодом трансляции. При описании кубических, тетрагональных и ромбических кристаллов используется прямоугольная система координат, а при описании остальных — косоугольная. Начало координат находится в одном из узлов кристаллической решетки.

За единицу длины по каждой оси — *осевую единицу* — принимаются длины соответствующих ребер трансляционной решетки ( $a_0, b_0, c_0$ ).

В кристалле можно выделить бесконечно большое число параллельных плоскостей. Для характеристики параллельных плоскостей достаточно определить одну плоскость, называемую *единичной*, которая отсекает на осях координат отрезки  $a_0, b_0, c_0$  (рис. 1.4, плоскость  $ABC$ ). При этом кратные им отрезки  $ma_0, nb_0, pc_0$  (где  $m, n$  и  $p$  — целые числа) определяют положение любой грани кристалла и называются *параметрами грани*.

В кристаллографии принято характеризовать грани не параметрами, а *индексами Миллера* ( $h, k, l$ ), определяемыми из соотношения величин, обратно пропорциональных параметрам грани:

$$h : k : l = \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}. \quad (1.1)$$

*Символы граней* записываются в виде последовательности чисел, заключенных в круглые скобки ( $hkl$ ). Если индекс отрица-

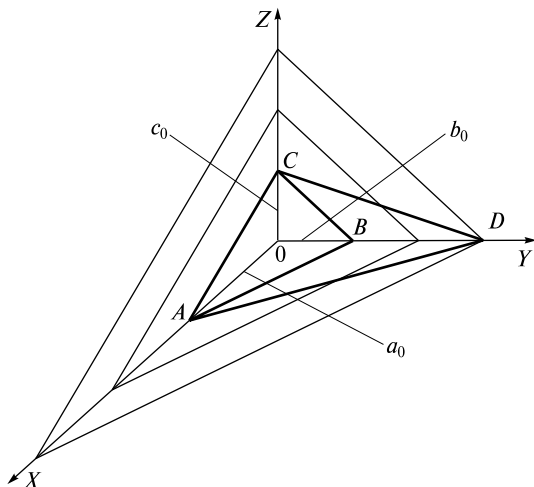


Рис. 1.4. Индицирование плоскостей (граней) кристалла:

$a_0, b_0, c_0$  — осевые единицы

тельный, то знак «-» ставится сверху над соответствующим числом ( $h\bar{k}l$ ). Символ грани зависит только от соотношения отрезков на осях. Таким образом, плоскость  $ABC$ , показанная на рис. 1.4, имеет символ  $(111)$ , поскольку отрезки на осях составляют  $1a_0, 1b_0, 1c_0$ , и является единичной, а грань  $ADC$  имеет символ  $(313)$ .

На рис. 1.5 приведены символы некоторых граней кубической решетки.

При индицировании гексагональной системы используется четырехосная система координат: три равноценные оси  $X, Y, U$ , расположенные под углом  $120^\circ$ , и перпендикулярная им ось  $Z$  (рис. 1.6). В этом случае символами грани являются четыре индекса ( $hkil$ ), называемые *индексами Браве* и определяемые из следующего соотношения:

$$h : k : i : l = \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{q} : \frac{1}{p}, \quad (1.2)$$

где  $m, n, q, p$  — целые числа.

Рассмотренный метод индицирования граней с помощью символов основывается на следующем эмпирическом **законе рациональных отношений**: для любых двух граней реального кристалла двойные отношения параметров, выраженные в осевых единицах, равны отношению малых целых чисел.

Грани, для которых отношения параметров выражаются иррациональными числами, невозможны в реальных кристаллах.

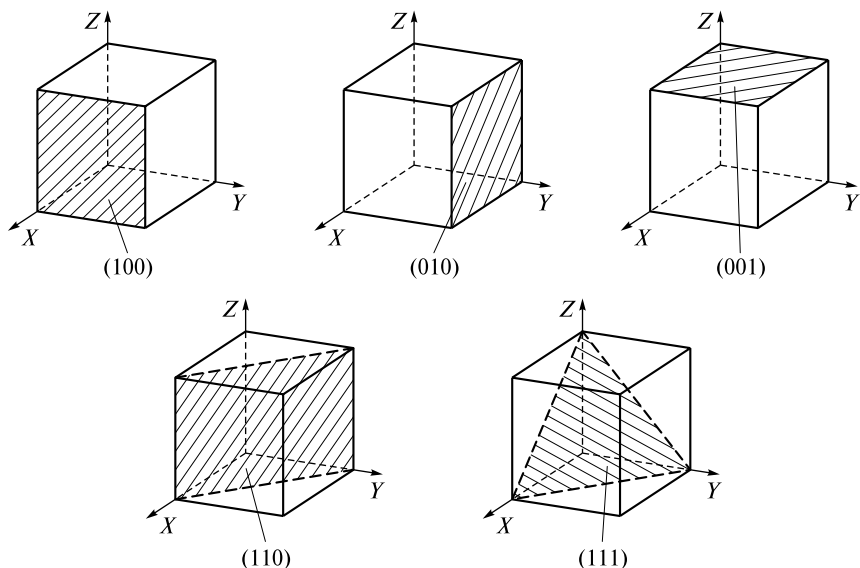


Рис. 1.5. Символы некоторых граней кубического кристалла

Таким образом, в кристалле образуются лишь такие грани, для которых двойные отношения отрезков, отсекаемые данной и единичной гранью на трех ребрах, равны отношению небольших целых чисел, не имеющих общего множителя.

Для обозначения кристаллографических направлений применяются индексы в виде наименьших целых чисел, прямо пропорциональных осевым единицам. Они служат характеристикой любого направления, однозначно определяемого, если известны ко-

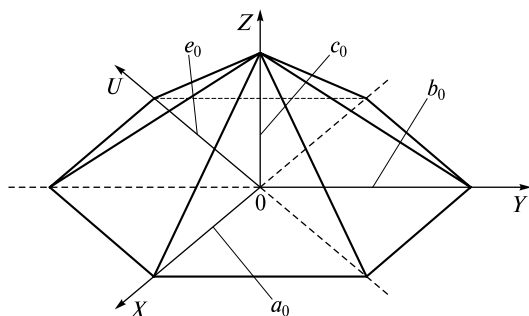


Рис. 1.6. Индицирование граней гексагональной решетки в четырехосной системе координат:

$a_0, b_0, c_0, e_0$  — осевые единицы

ординаты, какой-либо точки на прямой. *Символы направлений* обозначаются в квадратных скобках  $[uvw]$ . Положительное направление оси  $X$  обозначается  $[100]$ , оси  $Y$  —  $[010]$ , оси  $Z$  —  $[001]$ .

## 1.4. Симметрия твердых тел

Рассматривая кристаллы различных веществ, можно увидеть, что некоторые из них имеют вид геометрически правильных многогранников. Например, кристаллы каменной соли  $\text{NaCl}$  представляют собой прямоугольные параллелепипеды с одинаковыми гранями, кристаллы кварца  $\text{SiO}_2$  — правильные шестигранные призмы и т. п. Следовательно, кристаллам свойственна симметрия внешней формы.

Вследствие того, что в структуре кристалла силы связей и расстояния между частицами различны в разных направлениях, они обладают анизотропией свойств.

Таким образом, анизотропия и симметрия физических свойств — это характерные особенности кристаллов, обусловленные закономерностью и симметрией их внутреннего строения.

Закономерность и симметрия структуры кристаллов являются следствием динамического равновесия их внутренних сил или процессов. В состоянии равновесия конфигурации с высокой степенью симметрии соответствуют минимуму внутренней энергии вещества. Внешние воздействия могут нарушать это равновесие и менять свойства кристалла.

Понятие симметрии является фундаментальным, позволяет представить пространственное расположение атомов и дать геометрическую характеристику различных типов кристаллических структур.

*Симметрия* — это способность твердого тела совмещаться с самим собой в результате его движений или мысленных операций над его точками.

В теории симметрии объектом исследования является фигура, имеющая объем, форму, определенную ориентацию и представляющая собой пространственную совокупность точек являющихся центрами тяжести атомов.

Химические связи между атомами изображаются в виде линий.

*Операцией симметрии* называется процедура совмещения точки (элемента) структуры с другой ее точкой (элементом).

Наиболее важными операциями симметрии являются трансляционная (переносная) и поворотная (вращательная).

Трансляционная симметрия была рассмотрена в подразд. 1.2.

*Поворотная симметрия* — это свойство кристалла совмещаться с самим собой при вращении на некоторый определенный угол вокруг оси симметрии.

*Элементом симметрии* называется виртуальный геометрический элемент, с помощью которого осуществляется операция симметрии. Существует четыре элемента симметрии: поворотная ось симметрии  $n$ -го порядка, плоскость симметрии, центр симметрии, зеркально-поворотная ось  $n$ -го порядка.

Если тело совмещается с самим собой при полном повороте вокруг некоторой оси  $n$  раз ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ), то эта ось называется *поворотной осью симметрии  $n$ -го порядка*. Ось  $n$ -го порядка — это ось поворота на угол, кратный  $2\pi/n$ . Например, тело, основанием которого является квадрат, совмещается с самим собой при полном повороте вокруг оси, проходящей через точки пересечения диагоналей основания четыре раза. Следовательно, эта ось является осью 4-го порядка.

Если тело совмещается с самим собой в результате отражения его точек в некоторой плоскости, то эта плоскость называется *плоскостью симметрии*.

*Центр симметрии (центр инверсии)* — особая точка внутри тела, для которой характерно то, что любая прямая, проведенная через эту точку, встречает по обе стороны от нее на равных расстояниях одинаковые точки тела.

Если тело совмещается с самим собой при повороте на угол  $2\pi/n$  и отражении в плоскости, перпендикулярной оси поворота, то эта ось называется *зеркально-поворотной осью  $n$ -го порядка*.

Совокупность элементов симметрии образует *группу симметрии*.

Для рассмотренных элементов симметрии характерно то, что в них остается неподвижной, по крайней мере, одна точка тела. Следовательно, соответствующие им группы симметрии называются *точечными группами, (классами) симметрии*.

При точечных преобразованиях тело не перемещается как единое целое.

Кристаллические твердые тела обладают и трансляционной симметрией, т.е. способностью совмещаться с собой при поступательном перемещении.

Для сложных решеток возможны дополнительные элементы симметрии: винтовая ось и плоскость зеркального скольжения.

*Винтовой осью  $n$ -го порядка* называется прямая, перемещение вдоль которой решетки с одновременным поворотом на угол  $2\pi/n$  приводит к ее совмещению с самой собой.

*Плоскость зеркального отражения* — это плоскость, при отражении в которой с одновременным параллельным смещением на определенное расстояние решетка совмещается сама с собой.

Совокупность всех возможных элементов симметрии называется *пространственной группой*.

Всего может существовать 230 различных пространственных групп, называемых *группами Федорова*. К настоящему времени обнаружены кристаллы более 180 пространственных групп.