

Функциональные материалы



Синтетические кристаллы Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин

Основные разделы лекции

- Кристаллы и методы их получения
- Вискеры
- Дефекты кристаллов
- Синтетические кристаллы функциональных материалов

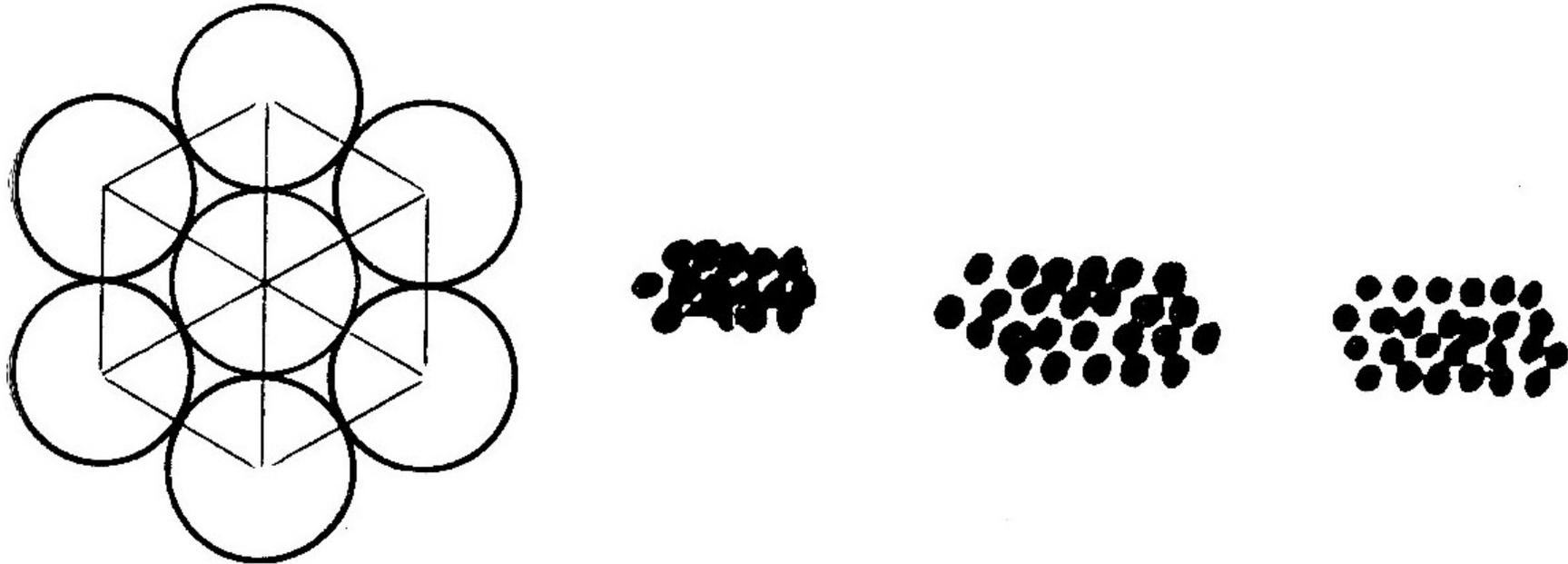
Определение

Кристалл — твердое тело, характеризующееся дальним порядком расположения атомов или молекул. Связи: ковалентные, ионные, водородные, металлические, ван-дер-ваальсовы и пр. Свойства: анизотропия, наличие граней (возможность оперировать кристаллом "вручную").

The "**ideal single crystal**" is a homogeneous portion of crystalline matter, whether bounded by faces or not, and the crystalline matter possesses a triperiodic structure on the atomic scale (Weast, 1987). It is characterized by discontinuous vectorial properties that create "crystal planes" ("faces" in crystal growth, cleavage planes in cohesion, twin planes in twinning, "reflecting" planes in X-Ray and neutron diffraction etc.). Thus, a single crystal is a three-dimensional macroscopical manifestation of a crystalline phase and the best presentation of its bulk properties because imperfections such as surface introduce only a negligible contribution.

Термин кристалл происходит от греческого «холод» или «лед».

Первые представления



Строение кристаллов селитры из упорядоченно упакованных корпускул (М.В.Ломоносов, 1749)

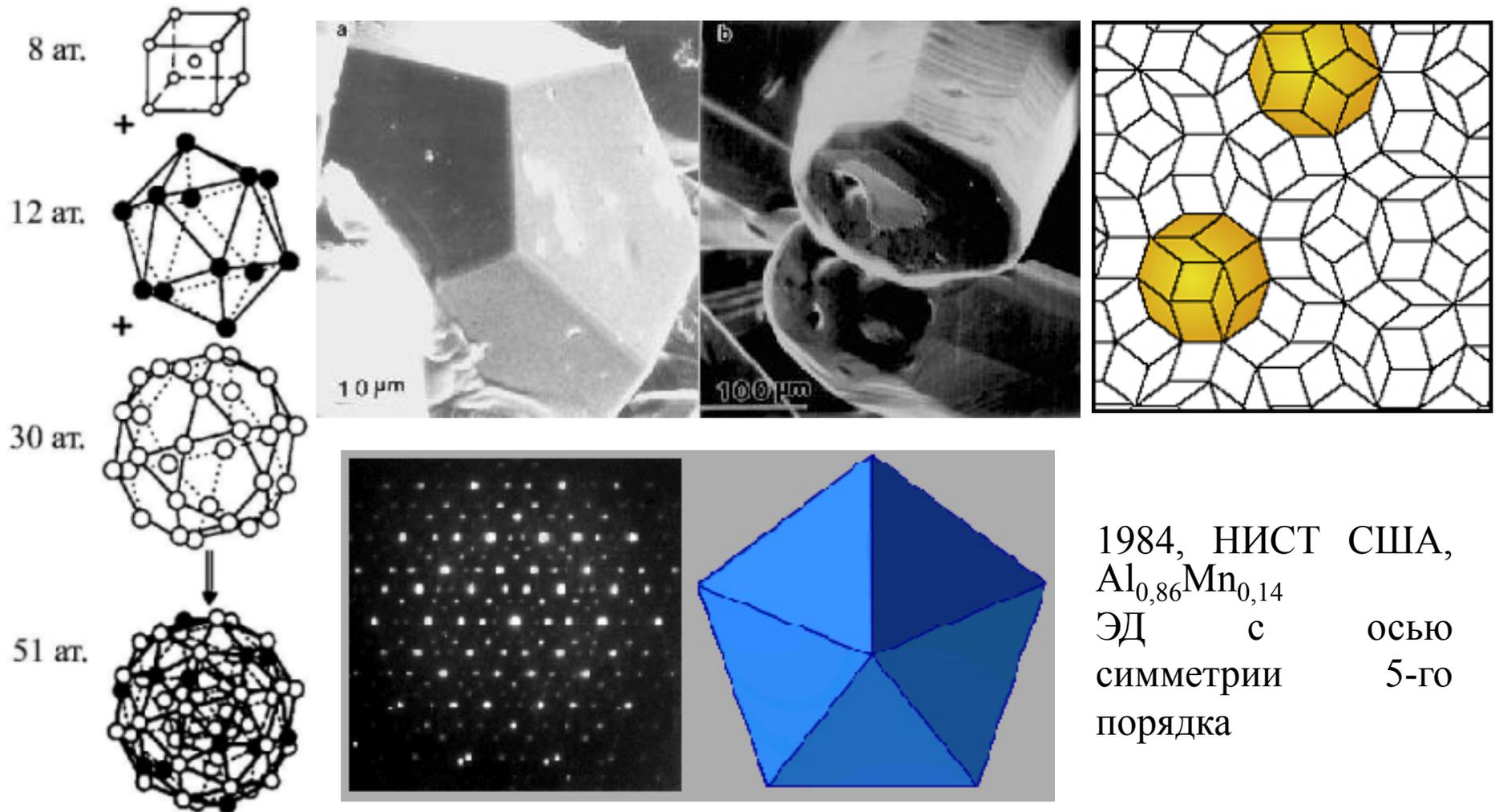
Кристаллы?

Не МОНОкристалл – «кристаллит» (часть целого), жидкие кристаллы, кристаллическое состояние полимеров, "коллоидные" / фотонные кристаллы.

Необычные кристаллы:

- кристаллы с осью 5 порядка,
- клатраты (мочевина - углеводороды),
- белковые кристаллы,
- несоразмерные модуляции, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ / $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$

Квазикристаллы

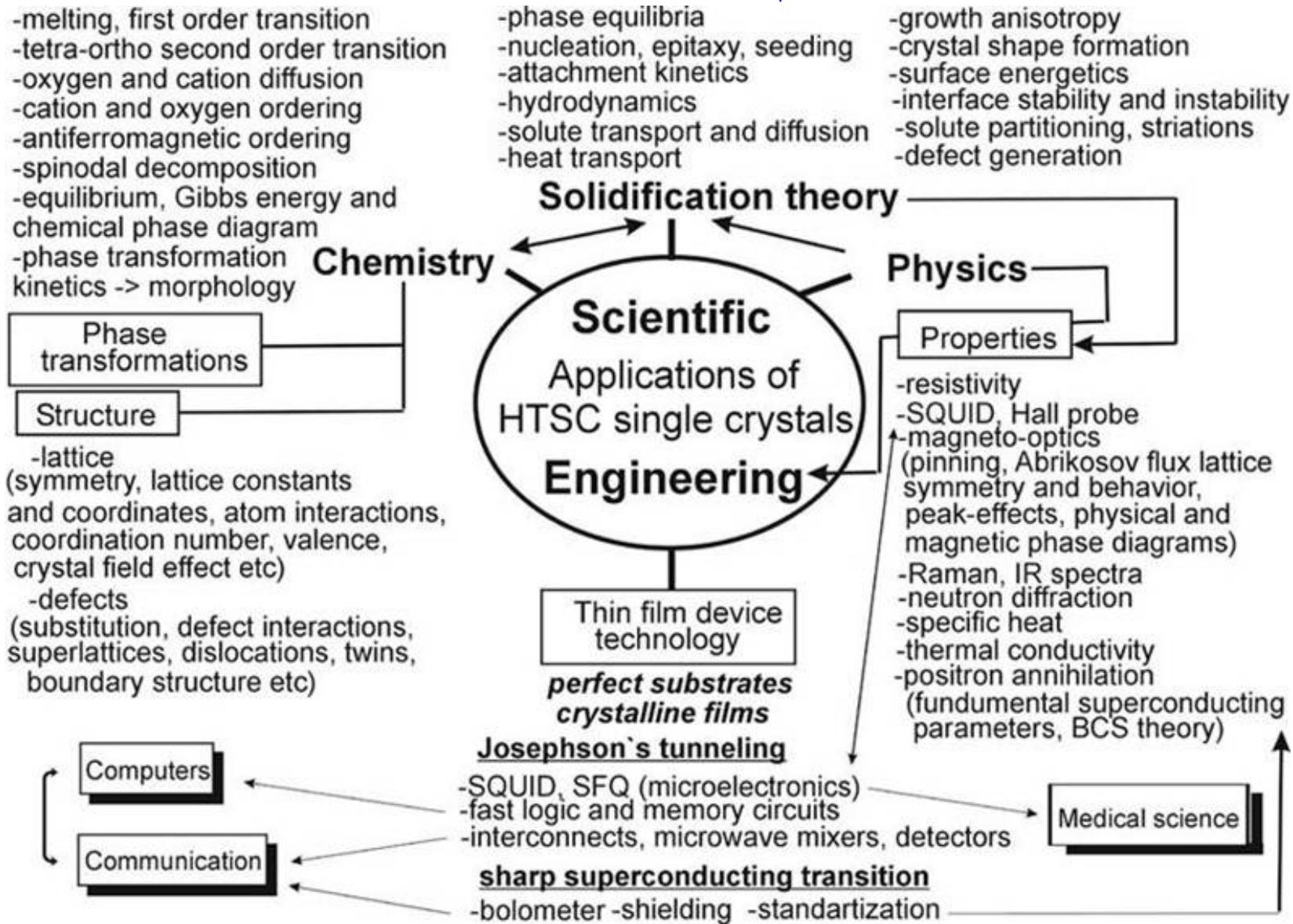


В квазикристаллах состава Al-Pd-Mn структура состоит из трех вставленных друг в друга оболочек, содержащих в общей сложности 51 атом.

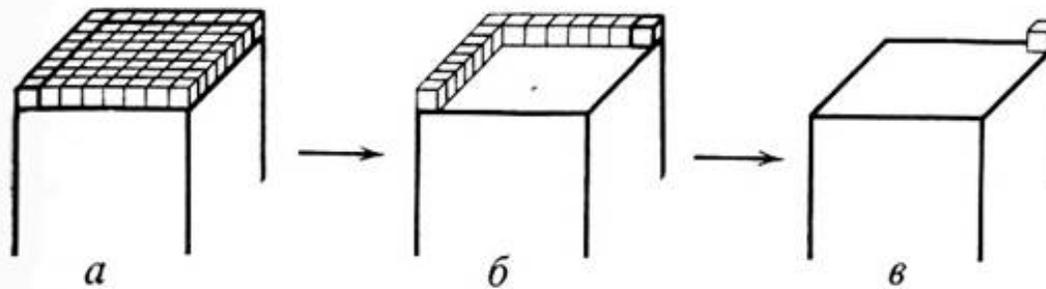
История

- Массовая кристаллизация в древнем мире: бронза, железо.
- Развитие промышленного производства керамики; кристаллизация солей.
- Развитие философского подхода, на котором были позже основаны идеи кристаллографии: «четыре элемента», периодичность строения твердых тел и т.д.
- ...формирование идей современной кристаллографии и теории кристаллизации.
- ...развитие технических приемов выращивания кристаллов.
- ...высокотемпературный синтез алмаза из углерода, растворенного в расплаве никеля (1010 Па, 2500 °С, **1953 г.**)
- ...промышленное производство кремния, германия, многокомпонентных полупроводников, рубинов, пьезокварца, железо-иттриевых гранатов, титаната бария и пр.

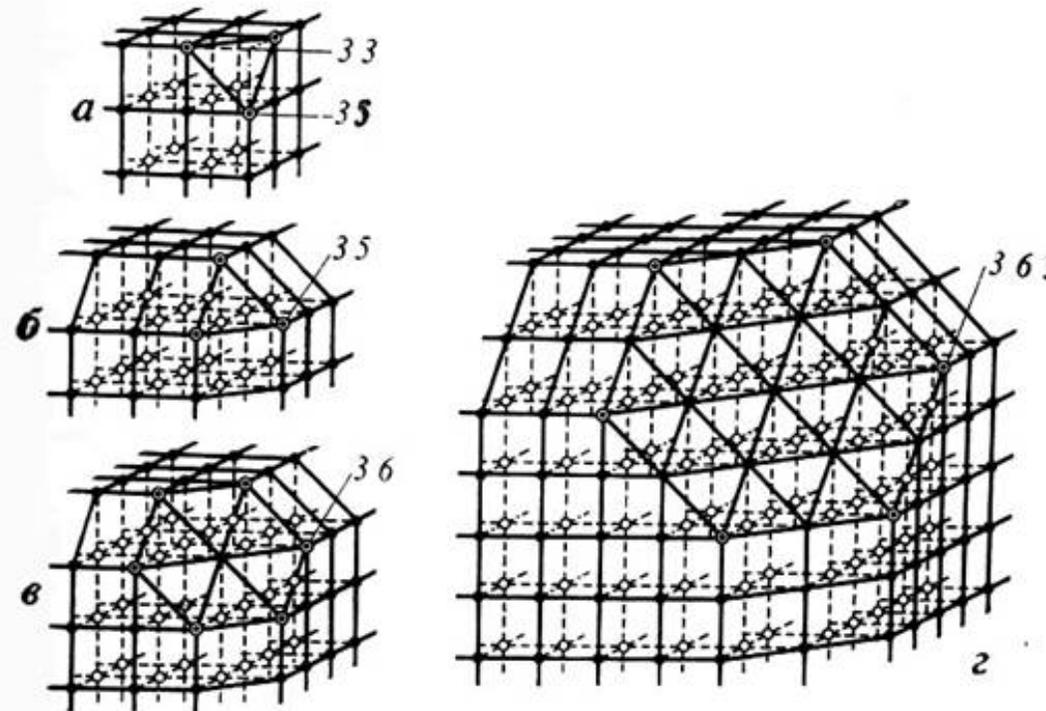
Мотивация



Огранка кристаллов



Р и с. 12
При удалении одной плоской сетки с кристалла работы отрыва частиц из заполненного слоя (а), из ряда (б) и при отрыве последнего изолированного атома (в) различны



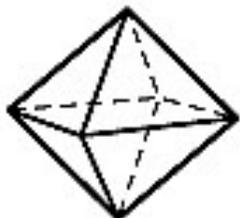
Р и с. 13
Определение граней, принадлежащих равновесной форме кристалла, по методу работ отрыва

Отделение частиц и подсчет нужных для этого энергий начинают с вершинной частицы простейшей формы (а) и приходят к форме (б) и, наконец, (в), для каждой вершинной частицы которой работа отрыва равна работе отрыва из излома (в используемом приближении первых и вторых соседей) (Хонигман, 1961). Цифрами обозначены формулы энергии связи указанных атомов (см. п. 3.1)

Концепция периодических цепочек связей

Примеры формы огранки

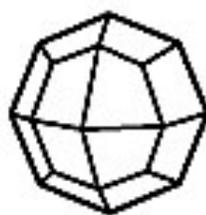
Кубическая



Алмаз



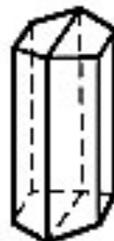
Магнетит



Гранат



Моноклиная



Тремолит



Тремолит

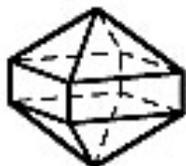


Авгит

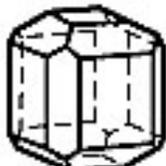


Эпидот

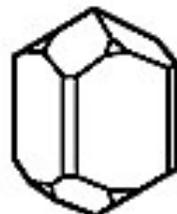
Тетрагональная



Циркон



Идокраз



Рутил



Апофиллит

Триклинная



Альбит

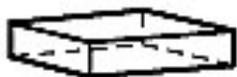


Родонит

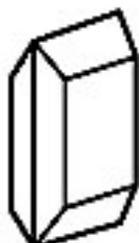


Халькантит

Орторомбическая



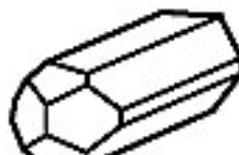
Барит



Церуссит

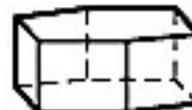


Ставролит



Целестин

Гексагональная



Берилл



Апатит



Кварц

Классические законы

- Углы между соответственными гранями кристалла одного и того же вещества постоянны, грани кристалла при его росте перемещаются параллельно самим себе (закон постоянства углов, Н.Стенон, 1669, Ж.Б. Роме де Лиль, 1783).
- Если принять за оси координат три непараллельных ребра кристалла, то расположение любой грани кристалла можно задать целыми числами (закон рациональных параметров, Р.Ж.Гаюи, 1784).
- Цепи, состоящие из отрезков данной длины и направления, символизирующие химические связи в кристалле и расположенные закономерно-периодически, называются периодическими цепями связей (ПЦС) (periodic bond chain, PBC, Хартман-Хонигман).

Основные теоремы

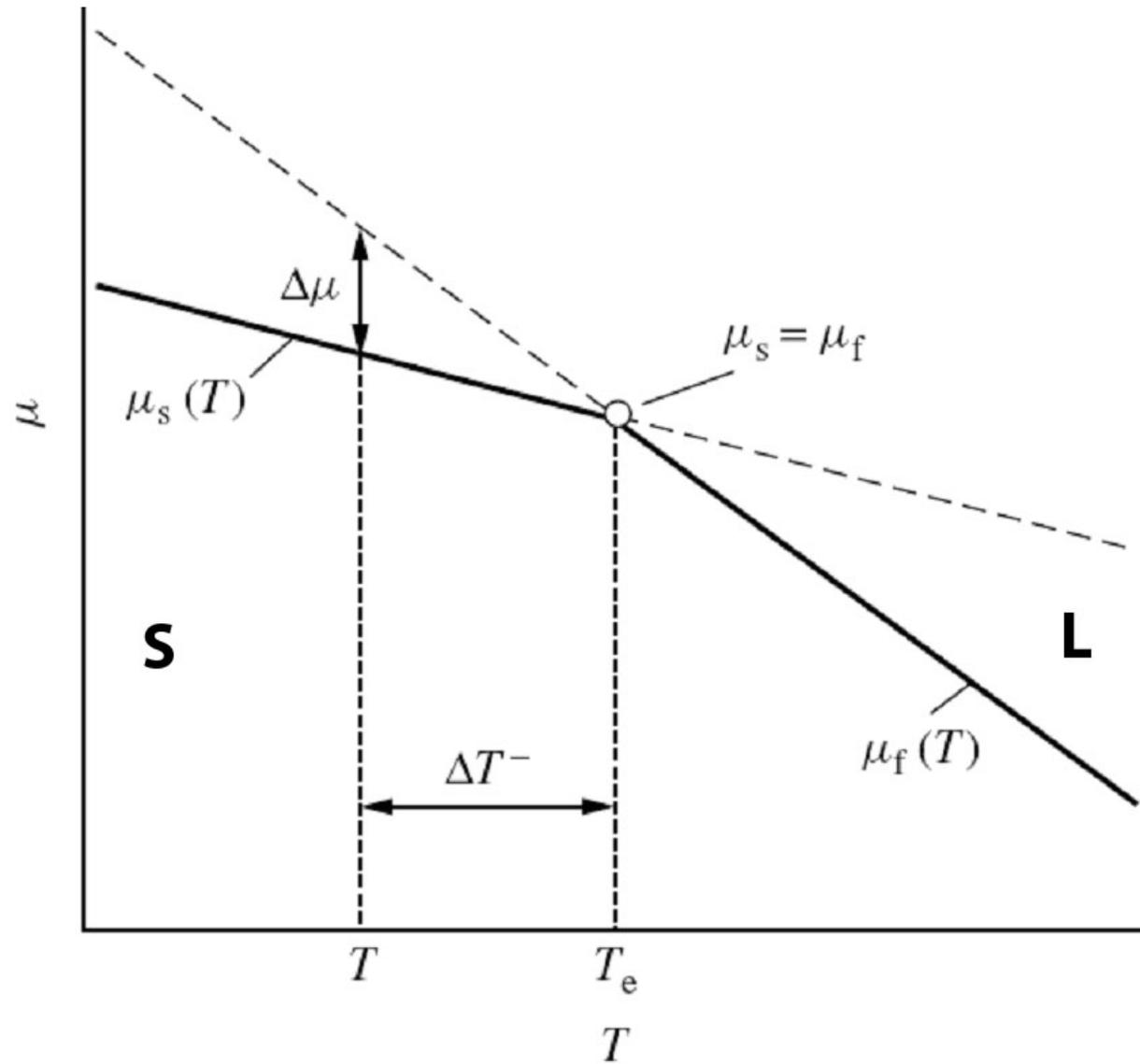
Форма кристалла, находящегося в равновесии с окружающей средой (маточной фазой) должна отвечать условию минимума его суммарной поверхностной энергии (Дж.Гиббс) при

постоянном объеме, $\sum_{(hkl)} \sigma_{hkl} S_{hkl} \rightarrow \min, V = \text{const}$ (Дж. Гиббс), (σ - удельная межфазная

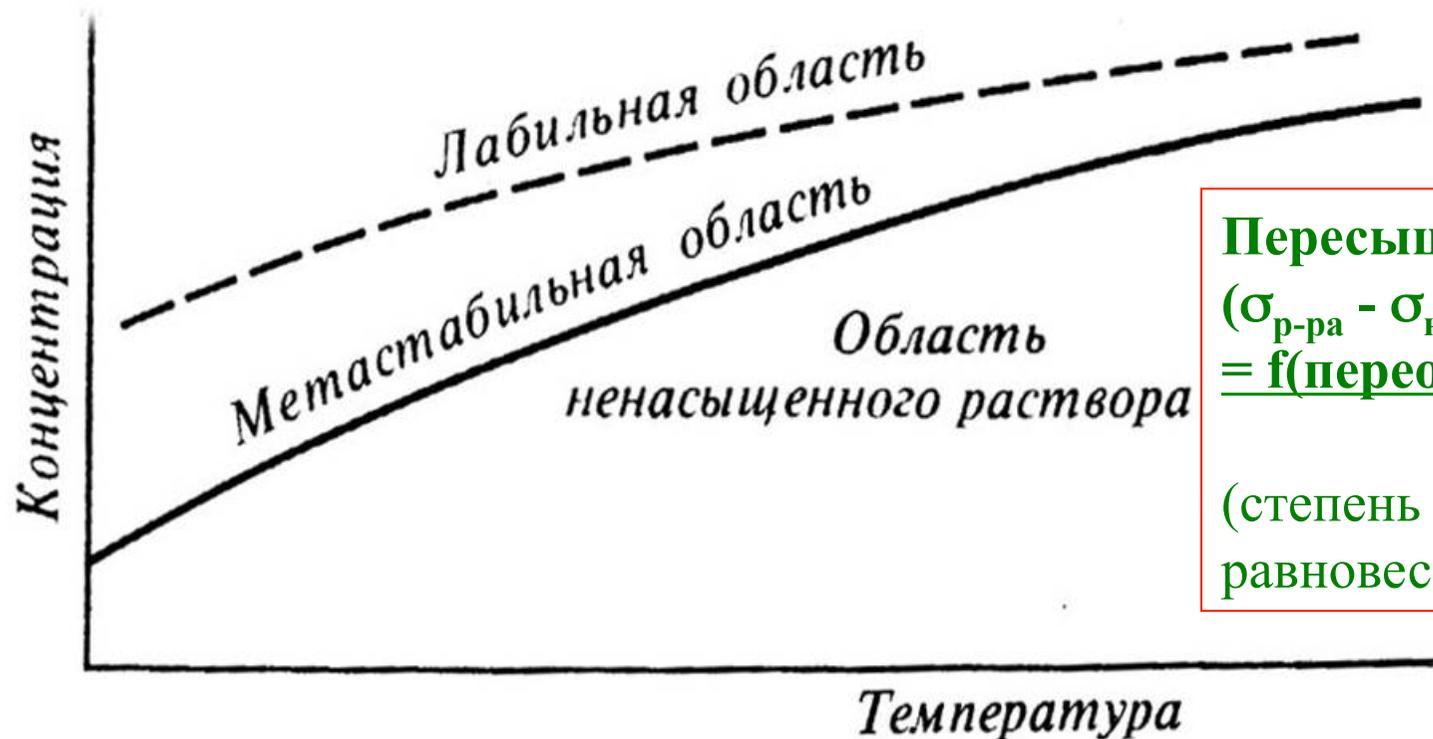
поверхностная энергия («капиллярная постоянная», «поверхностное натяжение»), S – площадь грани с индексами hkl)

Кристалл равновесной формы образован такими гранями, расстояние которых до центра кристалла пропорционально поверхностным энергиям этих граней (правило Кюри-Вульфа).

Ф.п. 1 рода



Пересыщение

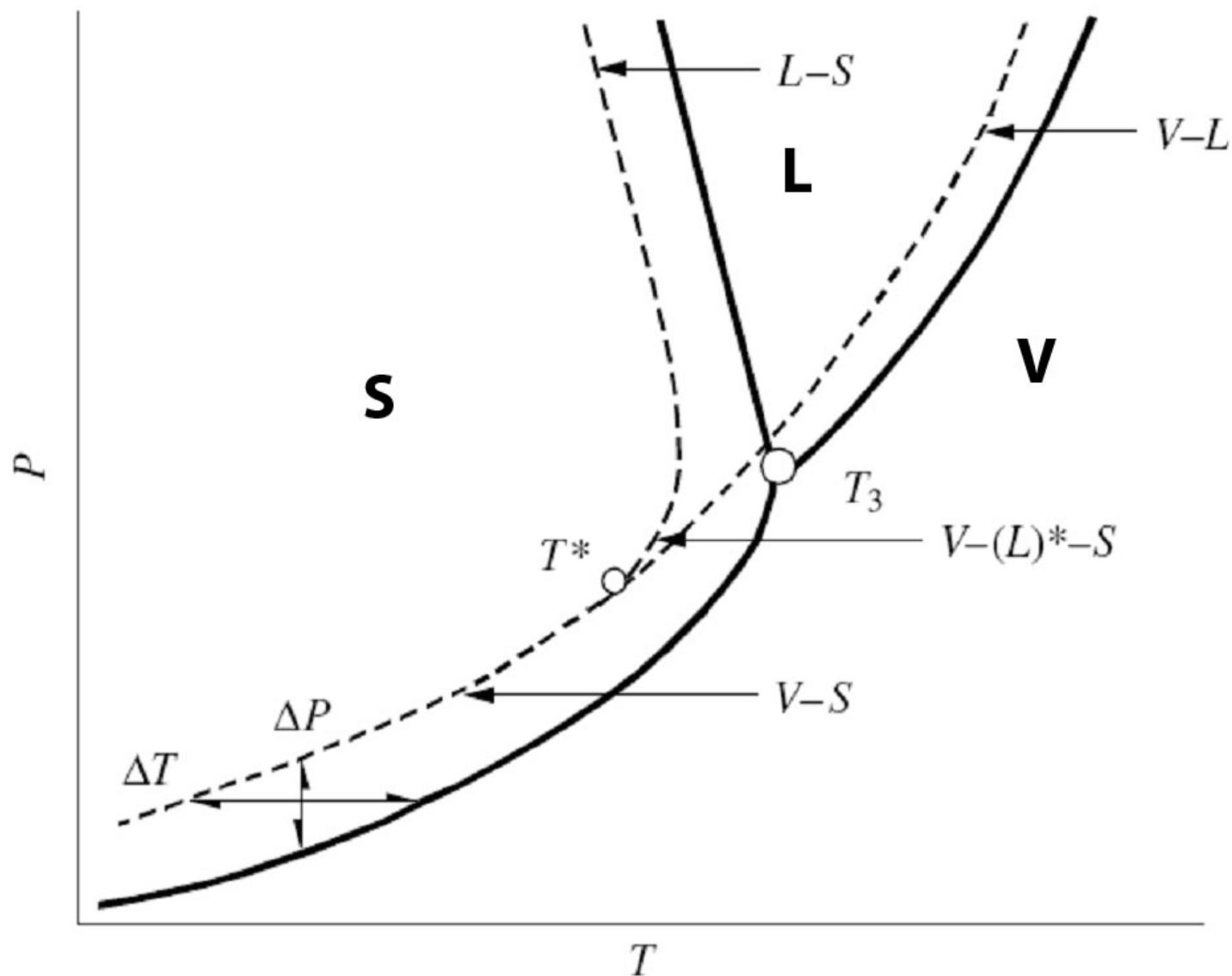


$$\text{Пересыщение } (\sigma) = \frac{(\sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{насыщ. р-ра}})}{\sigma_{\text{насыщ. р-ра}}} = f(\text{переохлаждения})$$

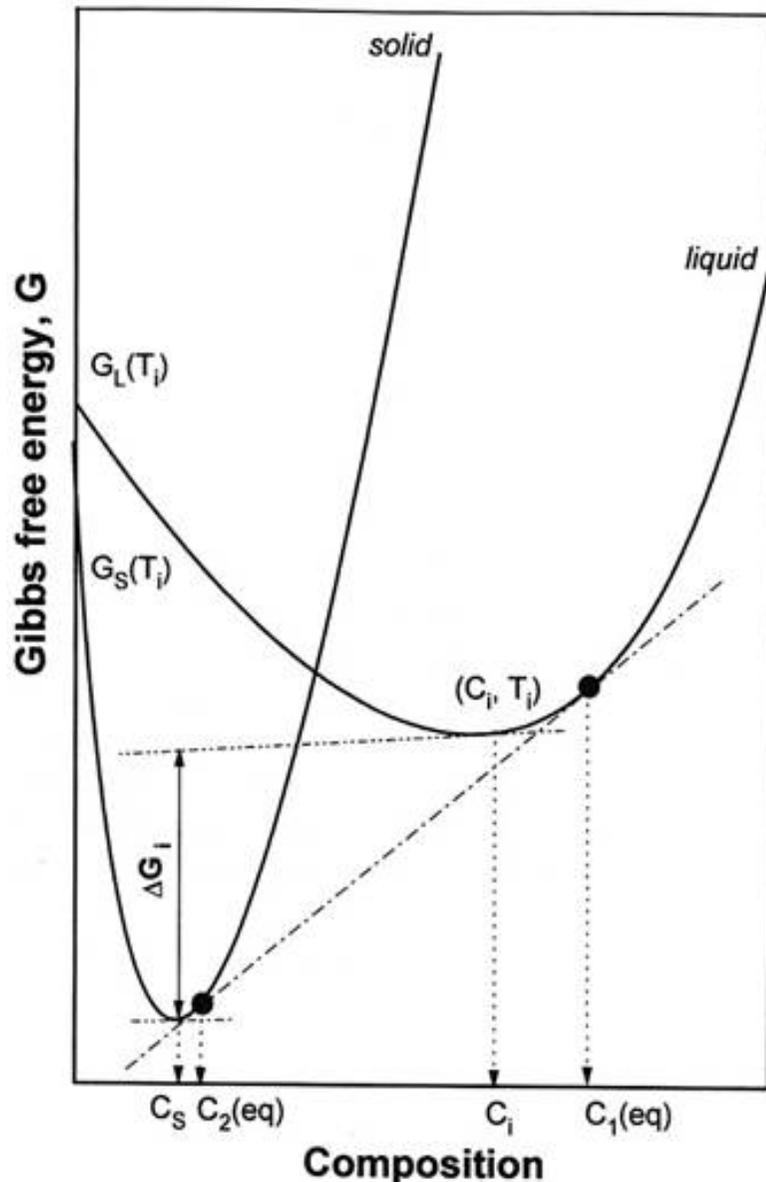
(степень отклонения от равновесного состояния)

1. изменение температуры (обычно - охлаждение)
2. изменение состава раствора (обычно – испарение растворителя или добавление «высаливателя», а также изменение ионной силы и рН)
3. кристаллизация при химической реакции

Варианты пересыщения



Система / фазовый переход

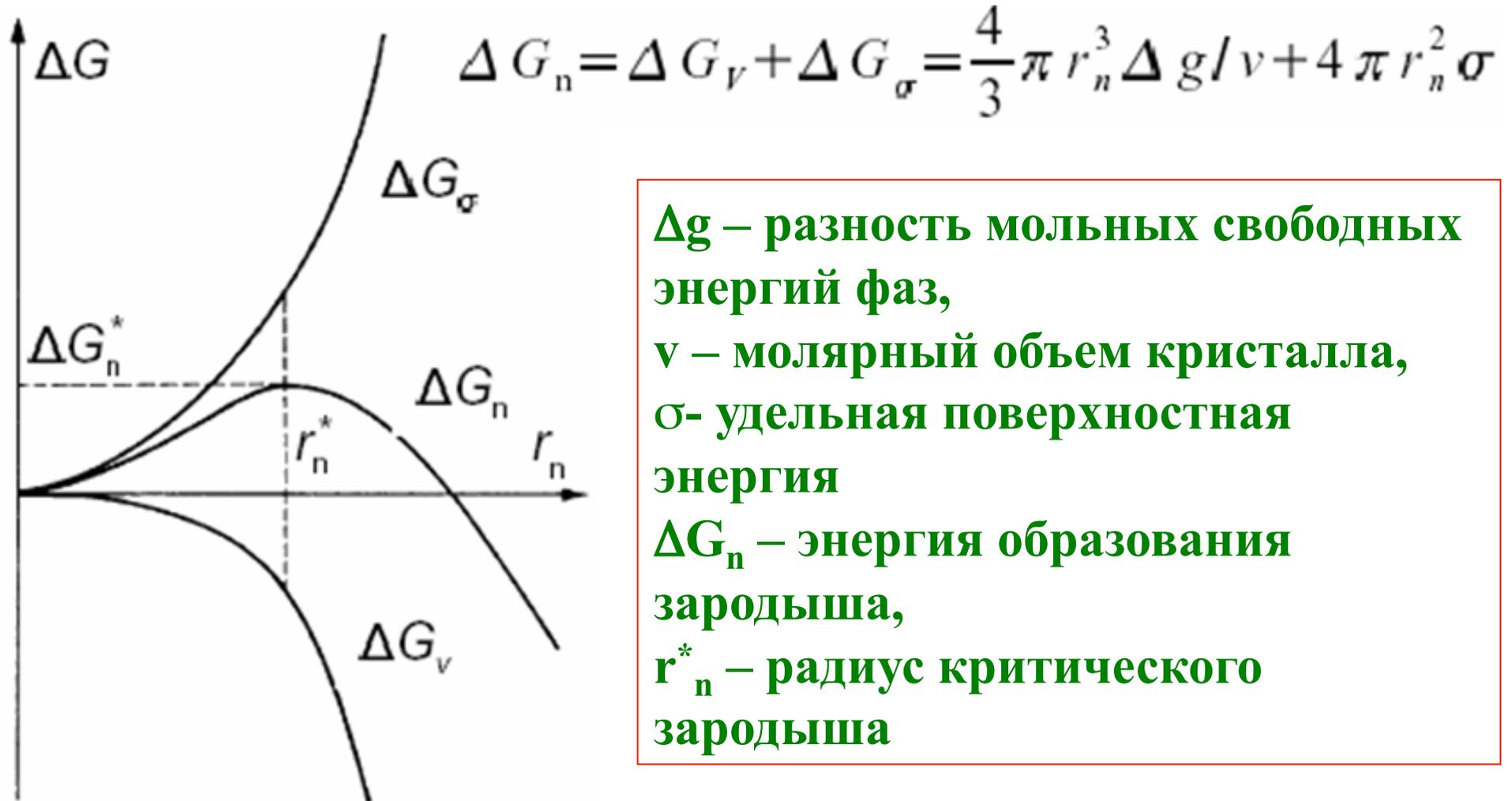


Пересыщенная маточная фаза-
Зародышеобразование (барьер)-
Осаждение слоя / рост

Gibbs free energy curves with respect to composition near a solid-liquid interface (schematically). C_1 and C_2 points correspond to an equilibrium state at the interface, and chemical potentials of components in the phases (tangents to the curves at these points) are equal. Deviation of the actual liquid composition (C_i) at the interface temperature T_i from the equilibrium concentration C_1 generates a tendency to restore the equilibrium ($C_i \rightarrow C_1$, $C_s \rightarrow C_2$) or a driving force (ΔG_1) for nucleation.

Рост кристаллов: «упорядоченное» из «неупорядоченного» (жидкости, газа, геля, стекла, другого твердого тела)

Гомогенное зародышеобразование



Переохлаждение

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H \Delta T}$$

$$(\Delta T = T_m - T)$$

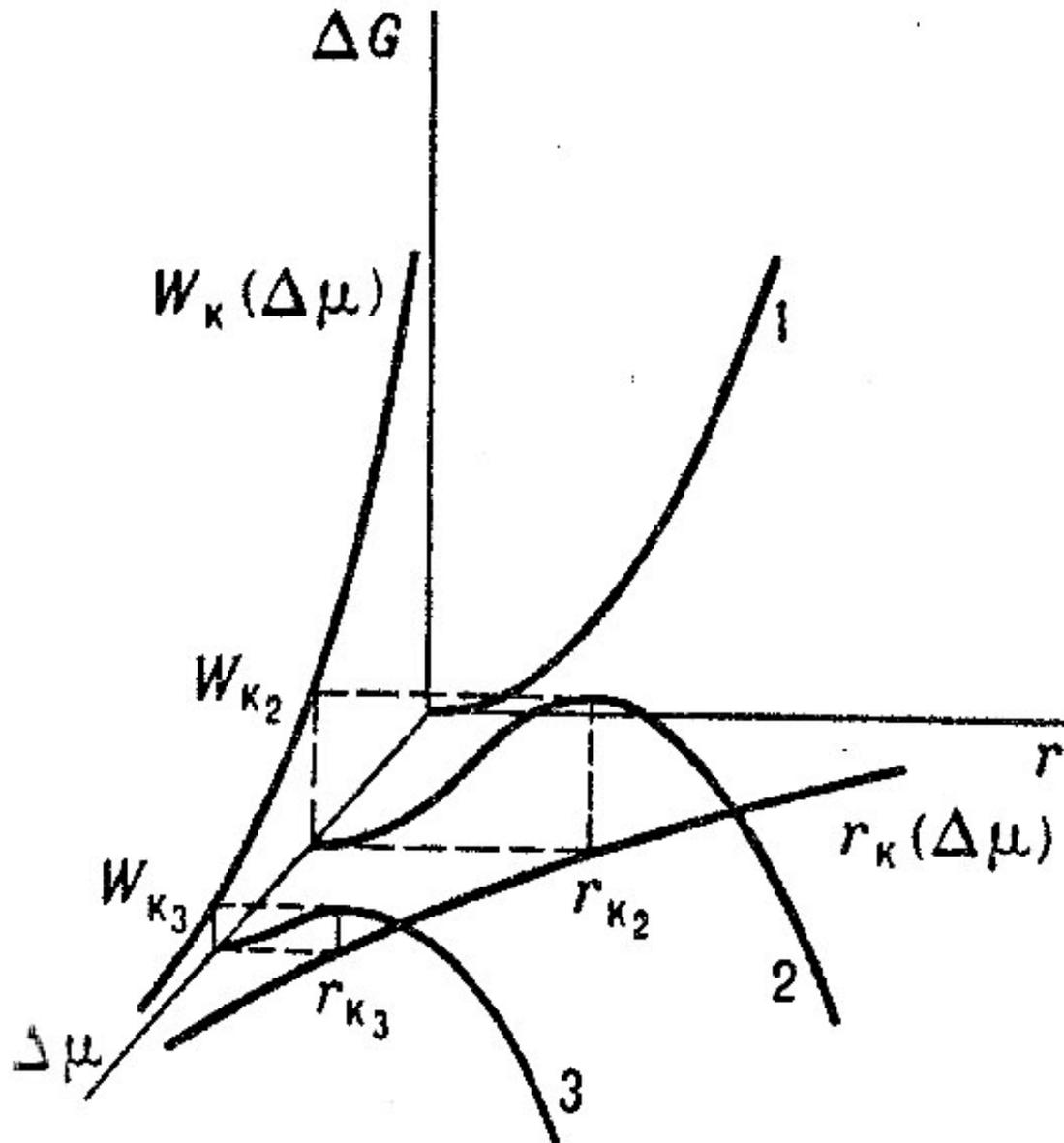
Material	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / 10^6 \text{ J m}^{-3}$	$\sigma / 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$	$\Delta T / \text{K}$
Ga	30	488	56	76
Pb	327	237	33	80
Cu	1085	1628	177	236
Fe	1538	1737	204	420
H ₂ O	0			40

Переохлаждение

ДЛЯ ГОМОГ. З.О.

Москва, 2011 г.

Общий случай



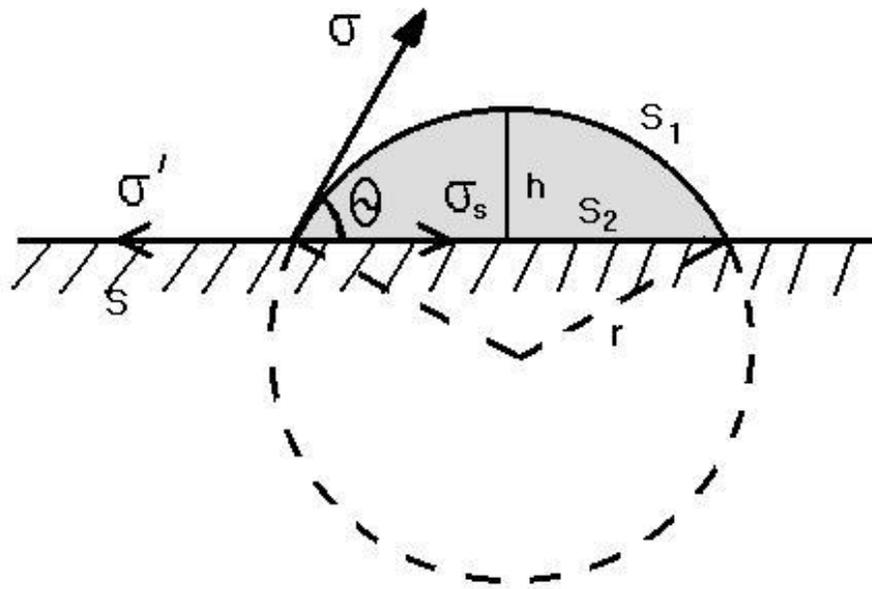
Для возникновения критического зародыша необходимо затратить работу W_k равную трети его поверхностной энергии, что можно отождествить с высотой энергетического барьера при зародышеобразовании – его преодоление осуществляется флуктуационным путем. Чем больше глубина внедрения в метастабильную область ($\Delta\mu$), тем ниже высота энергетического барьера.

Гетерогенное зародышеобразование

- кристаллизация на чужеродных частицах, пыли, стенках контейнера или подложке

- использование затравки

- две стадии: образование адсорбционного слоя, формирование критического зародыша и его рост



◆ вероятность гетерогенного з.о.

$$J_{\text{het}} = \tilde{A} k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{het}}^* + \Delta G_d - \Delta G_a}{k_B T}\right)$$

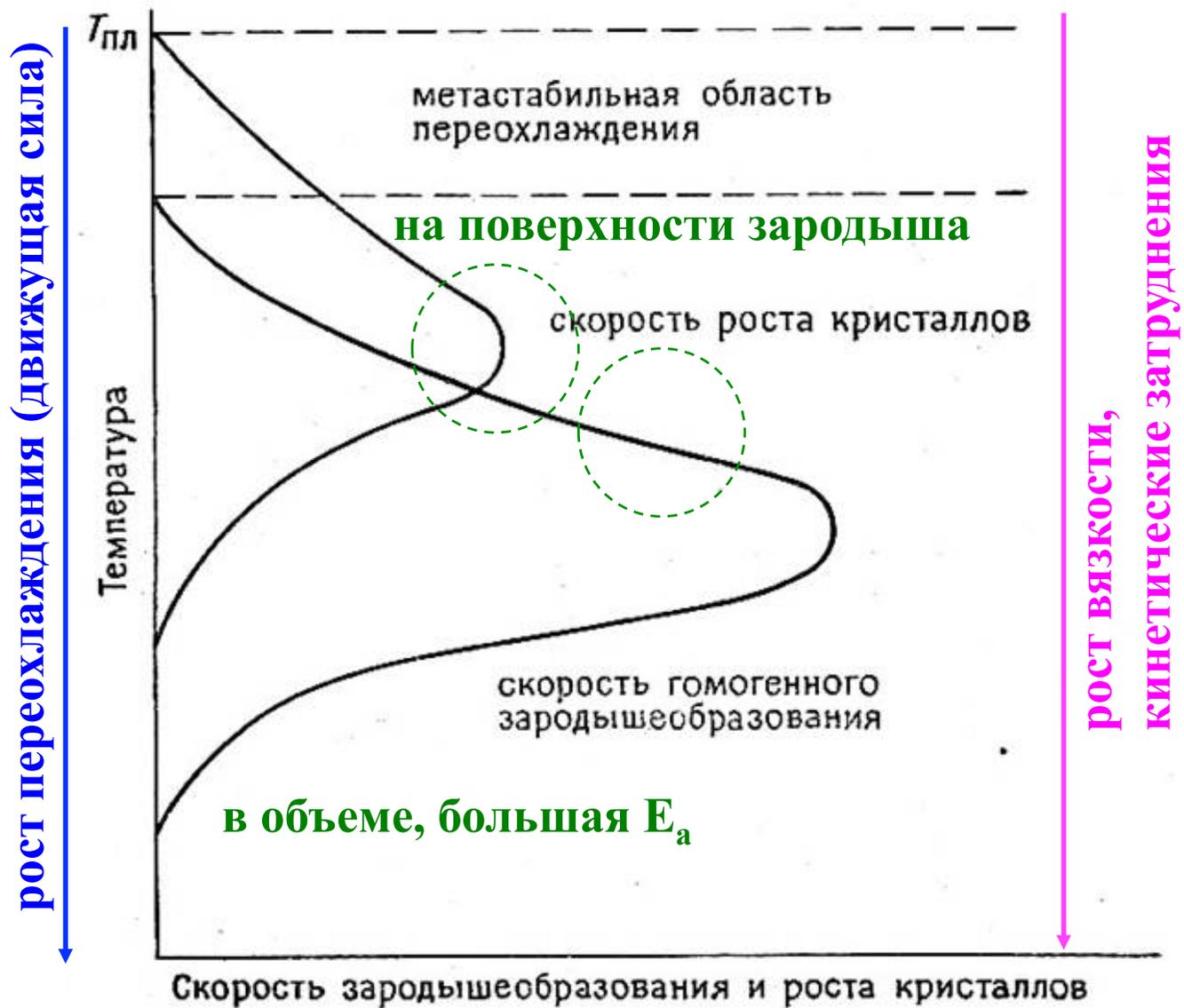
$\Delta G_{\text{het}}^* < \Delta G_n^*$, ΔG_d - диффузия

в адсорбционном слое, ΔG_a - адсорбция

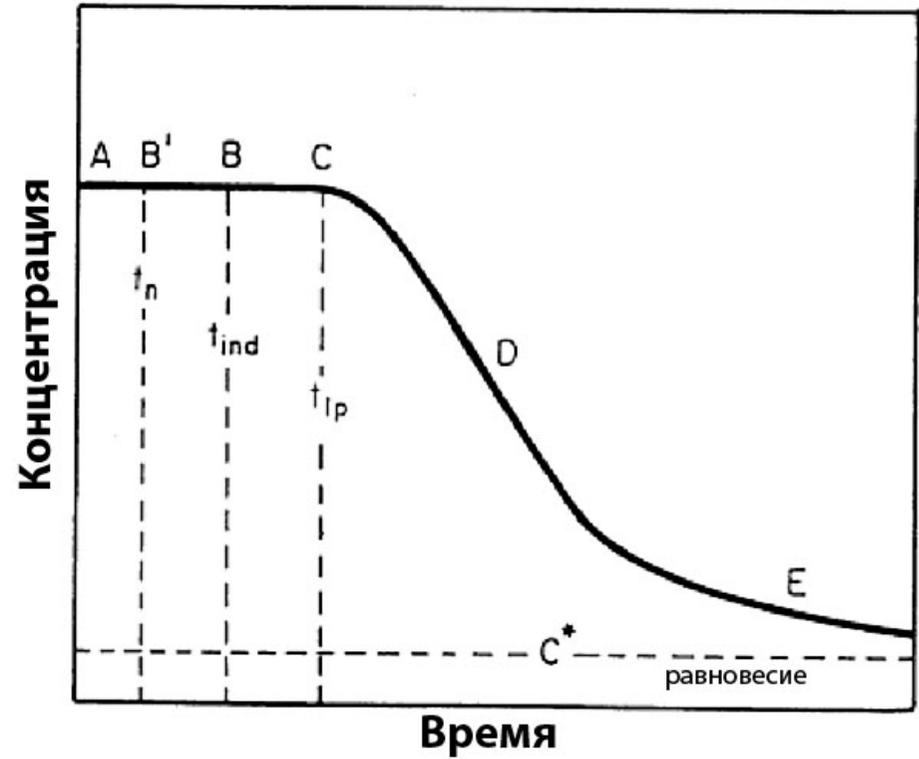
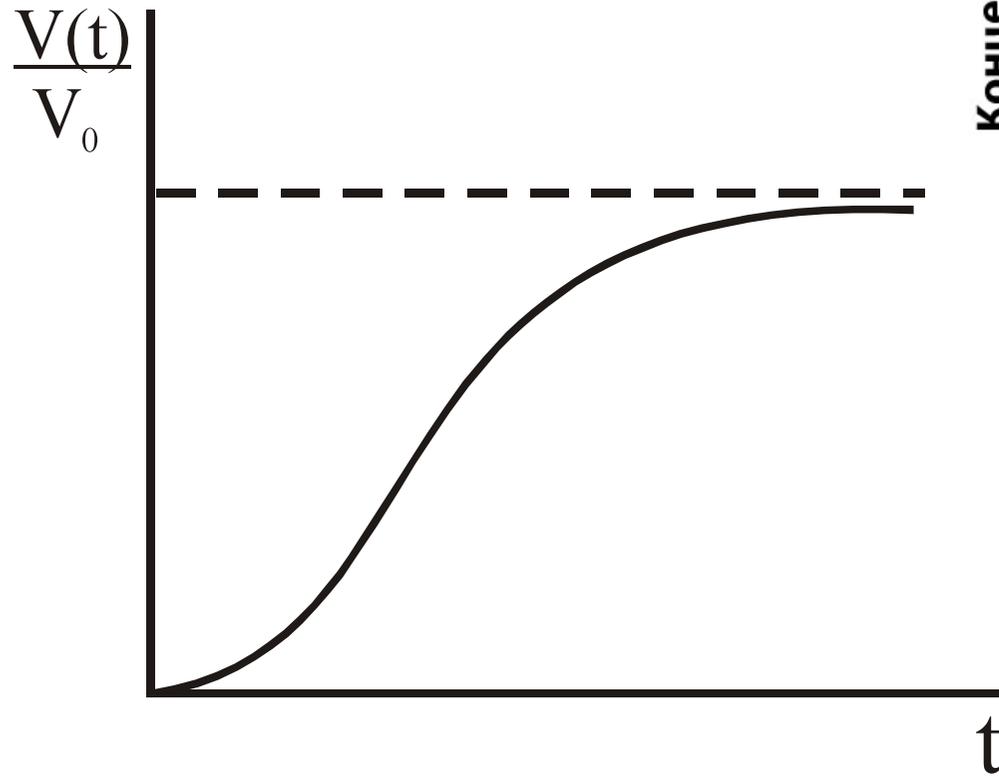
◆ более низкое значение

критического переохлаждения

Кинетика



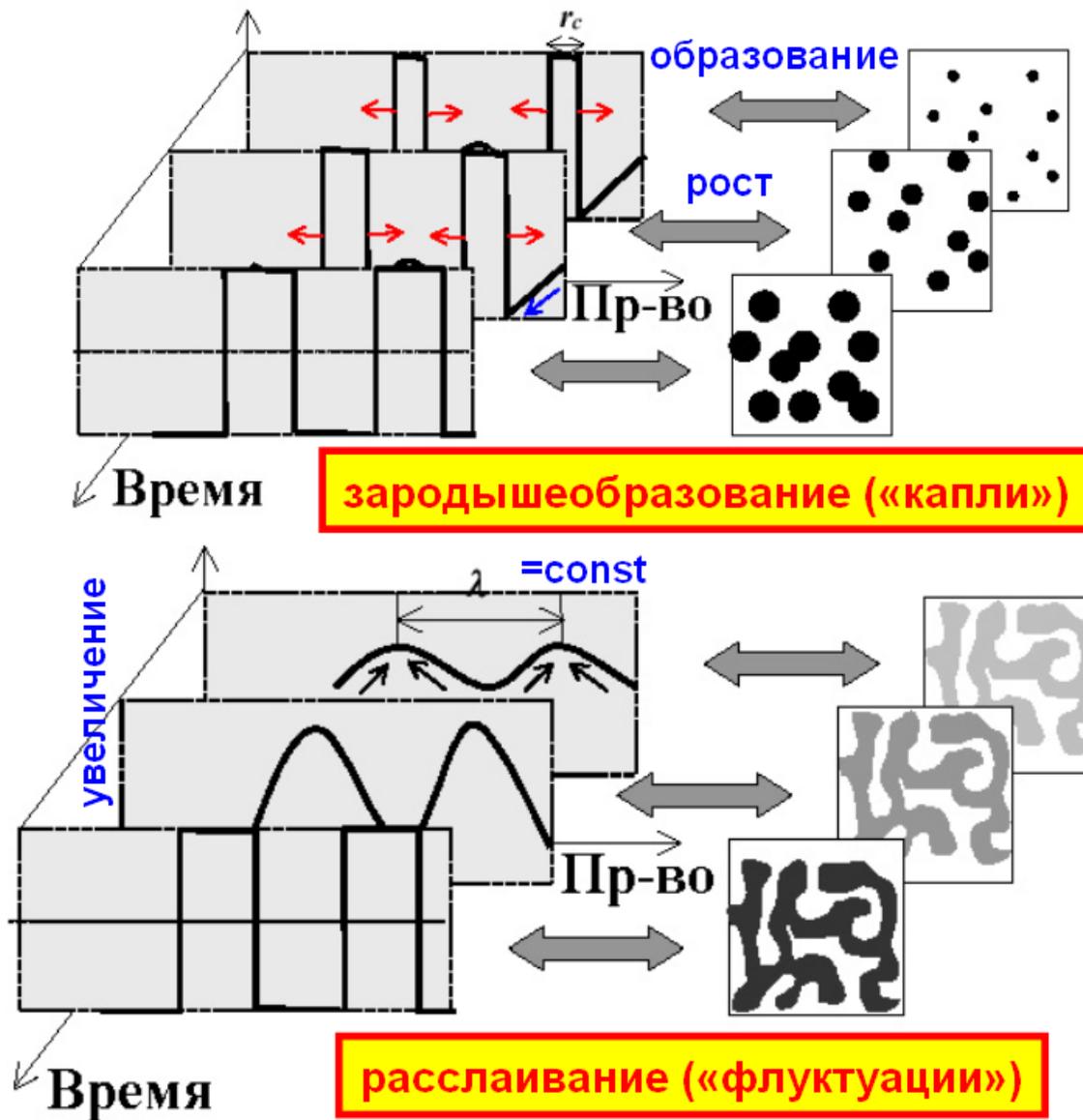
3.0. в твердом теле



Обобщения

Тип	Особенности
Гомогенное	Теория Гиббса - Фольмера: баланс между энергией химических связей в объемном состоянии и энергией образования новой поверхности.
	Теория Фольмера – Вебера - Френкеля с поправками Беккера, Деринга, Зельдовича: спонтанное возникновение гетерофазных флуктуаций и их дальнейшая эволюция за счет последовательного присоединения отдельных молекул, функция квазистационарного распределения зародышей
	Теория Лифшица-Слезова (Оствальдовское созревание): эволюция во времени ансамбля зародышей с разными радиусами – поглощение мелких зародышей крупными
	Нестационарные условия: наличие индукционного периода
	Кристаллические зародыши: форма определяется условием Гиббса-Кюри минимума поверхностной энергии зародыша.
Гетерогенное	Работа образования зародыша может уменьшаться за счет компенсации части ненасыщенных связей на поверхности зародыша при контакте с ним смачиваемой им поверхности
В вязком расплаве	Необходимо учитывать ограниченную молекулярную подвижность и экспоненциальную зависимость вязкости переохлажденной жидкости от температуры; наличие максимума скорости зародышеобразования при определенной температуре (ниже температуры максимума скорости роста кристаллов); сигмоидный характер нарастания количества (объема) новой фазы
В твердой фазе	Необходимо учитывать энергию упругих напряжений, возникающих из-за разности плотностей зародыша и матрицы, в которой он образуется.

3.0. vs расслаивание



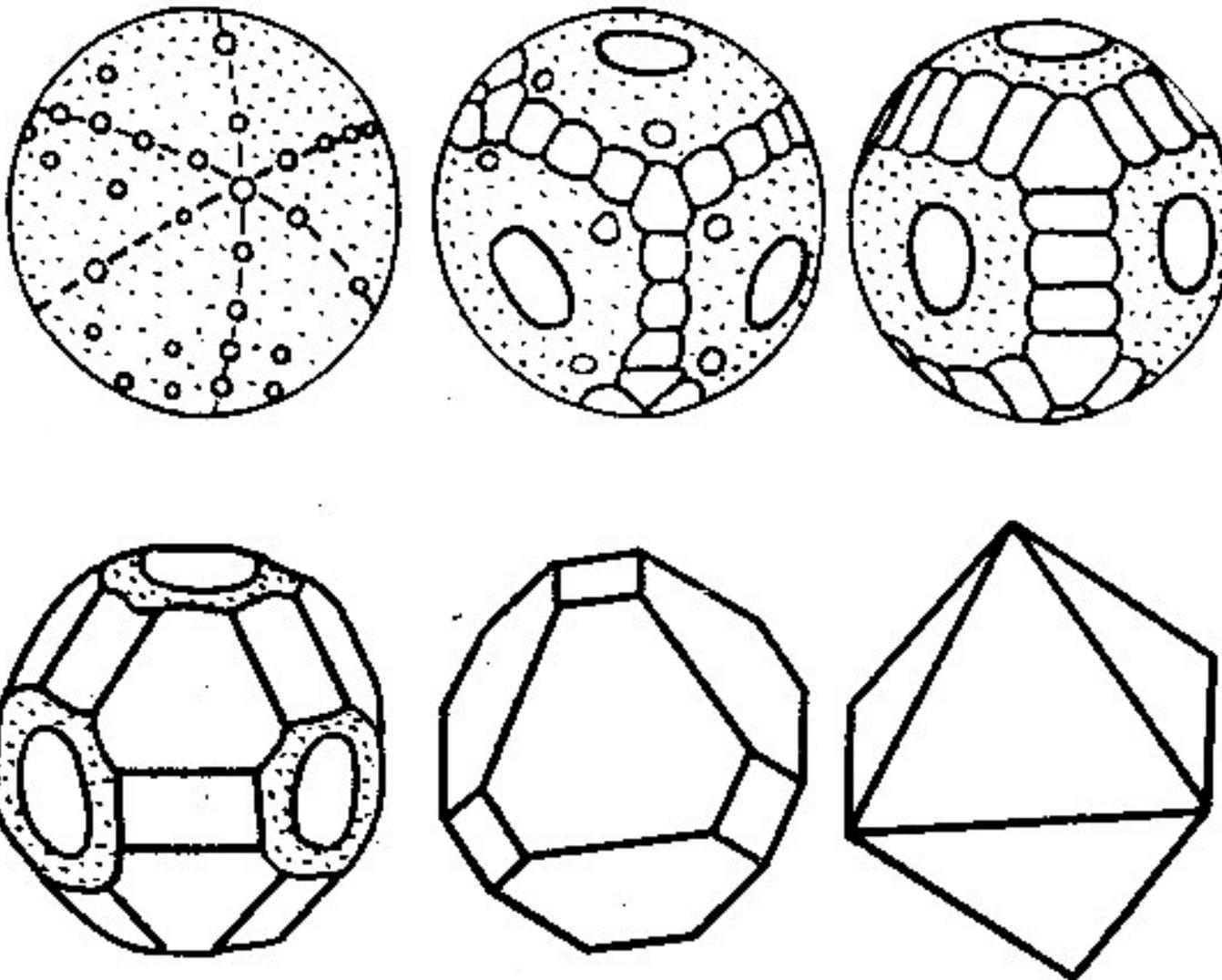
Кристаллы

Рост кристаллов – самопроизвольный гетерогенный процесс, происходящий тогда, когда в системе на стадии образования зародышей **уже сформирована** граница раздела между исходной и новой фазами.

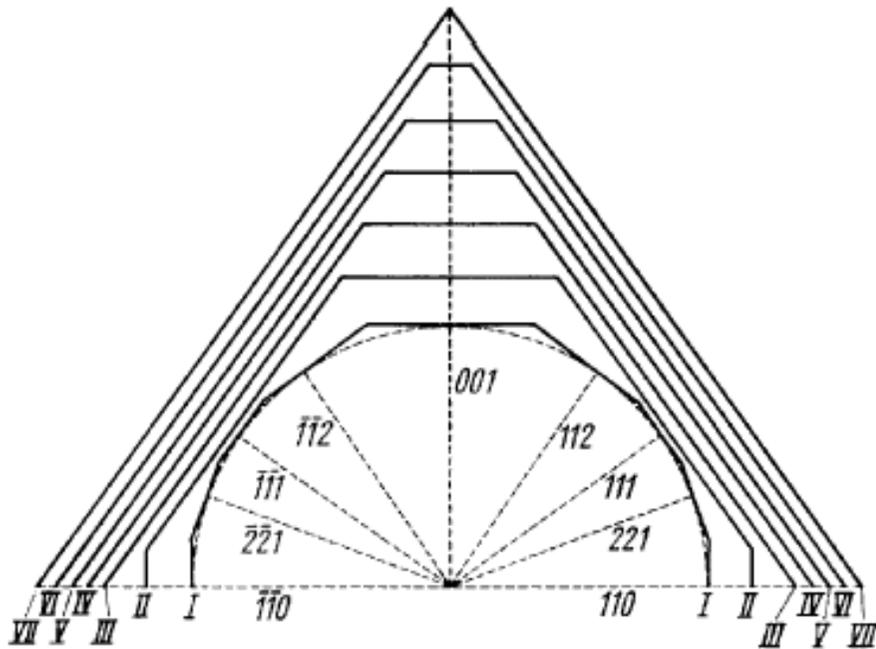
Непременным условием является наличие движущей силы, то есть отклонение системы от состояния термодинамического равновесия, что приводит к такому перераспределению компонентов между питающей средой и растущим кристаллом, которое ведет в конечном итоге к увеличению его размера или изменению его формы.

Кристаллизация - фазовый перехода 1 рода и сопровождается выделением тепла, которое должно отводиться от движущейся границы раздела кристалл - среда.

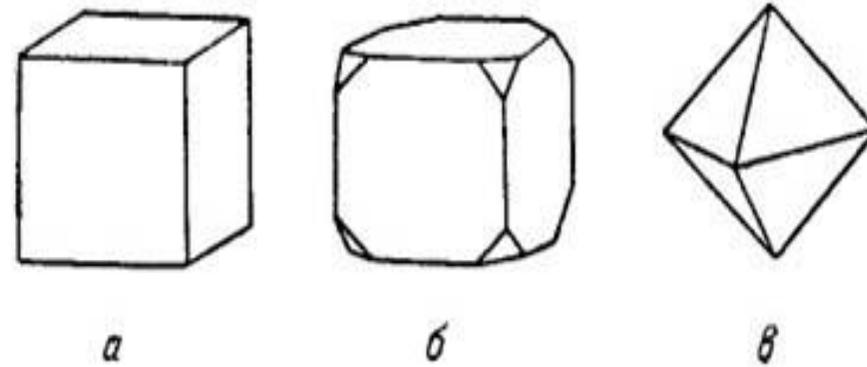
Самоогранка кристалла



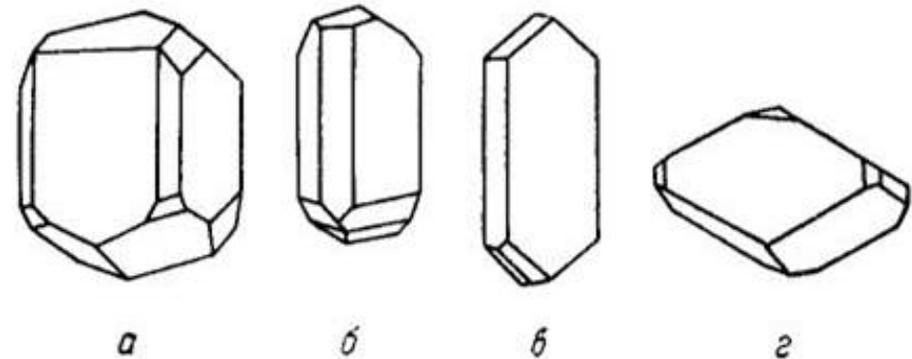
Форма кристаллов



Термодинамический и кинетический контроль роста граней

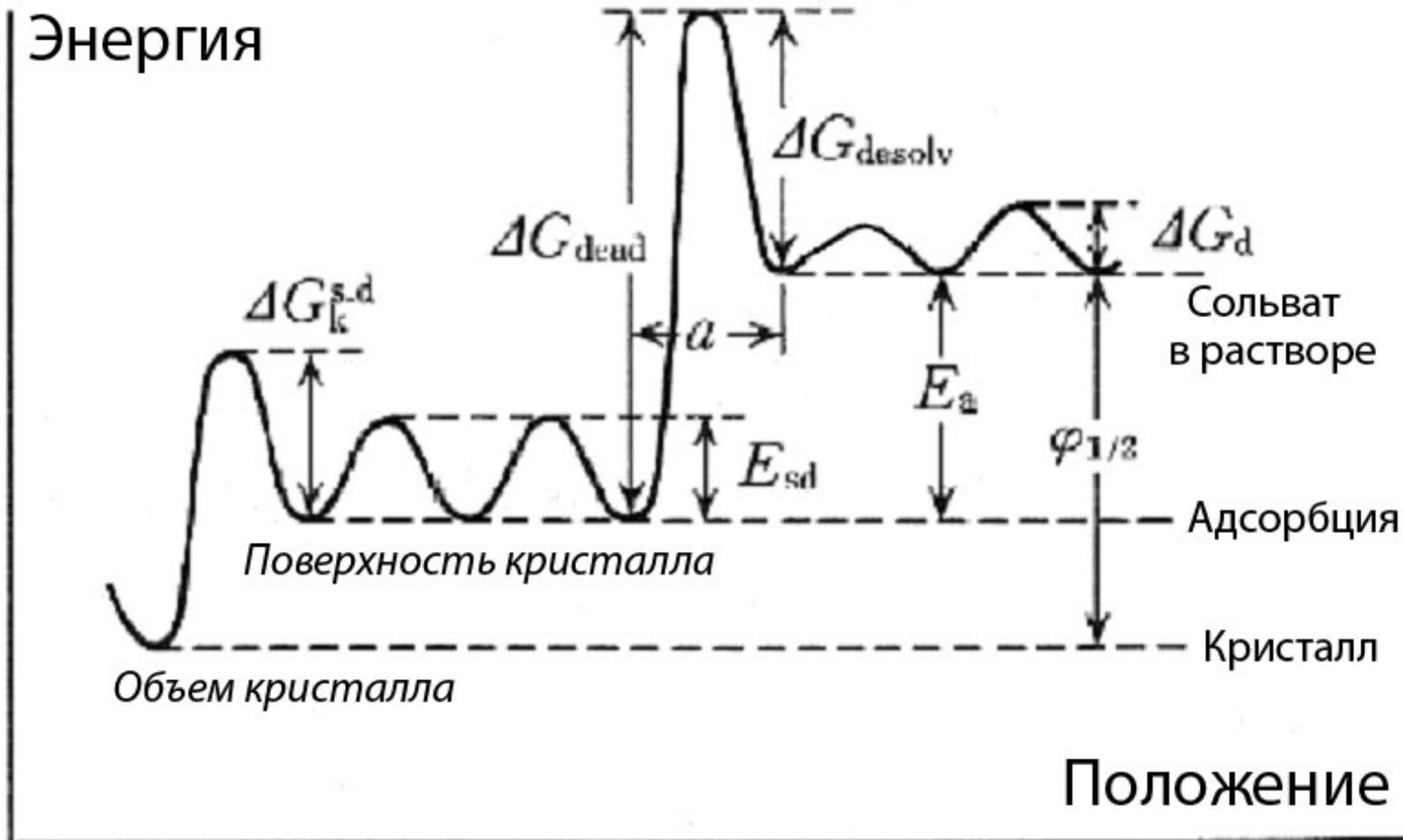


Форма кристаллов NaCl, полученных из чистого раствора (а) и в присутствии мочевины (б, в)



Форма кристаллов Na₂B₄O₇, полученных из чистого раствора (а) и в присутствии различных органических красителей (б-г)

Граница раздела и мезослой



ΔG_d – энергия флуктуаций сольватированного комплекса в растворе, ΔG_{desolv} – потенциальный барьер процесса разрушения сольвата, E_{sd} – потенциальная энергия перескоков адатома в результате поверхностной диффузии, ΔG_{dead} – потенциальный барьер десорбции адатома с поверхности кристалла, сопровождающейся изменением структуры поверхностного слоя жидкости в результате сольватации адатома, $\Delta G_{ks.d}$ – потенциальный барьер встраивания адатома, мигрирующего по поверхности кристалла, в объем кристалла. $\varphi_{1/2}$ – результирующая энергия выигрыша при встраивании адатома из сольвата в кристалл. «а» - толщина фазовой границы.

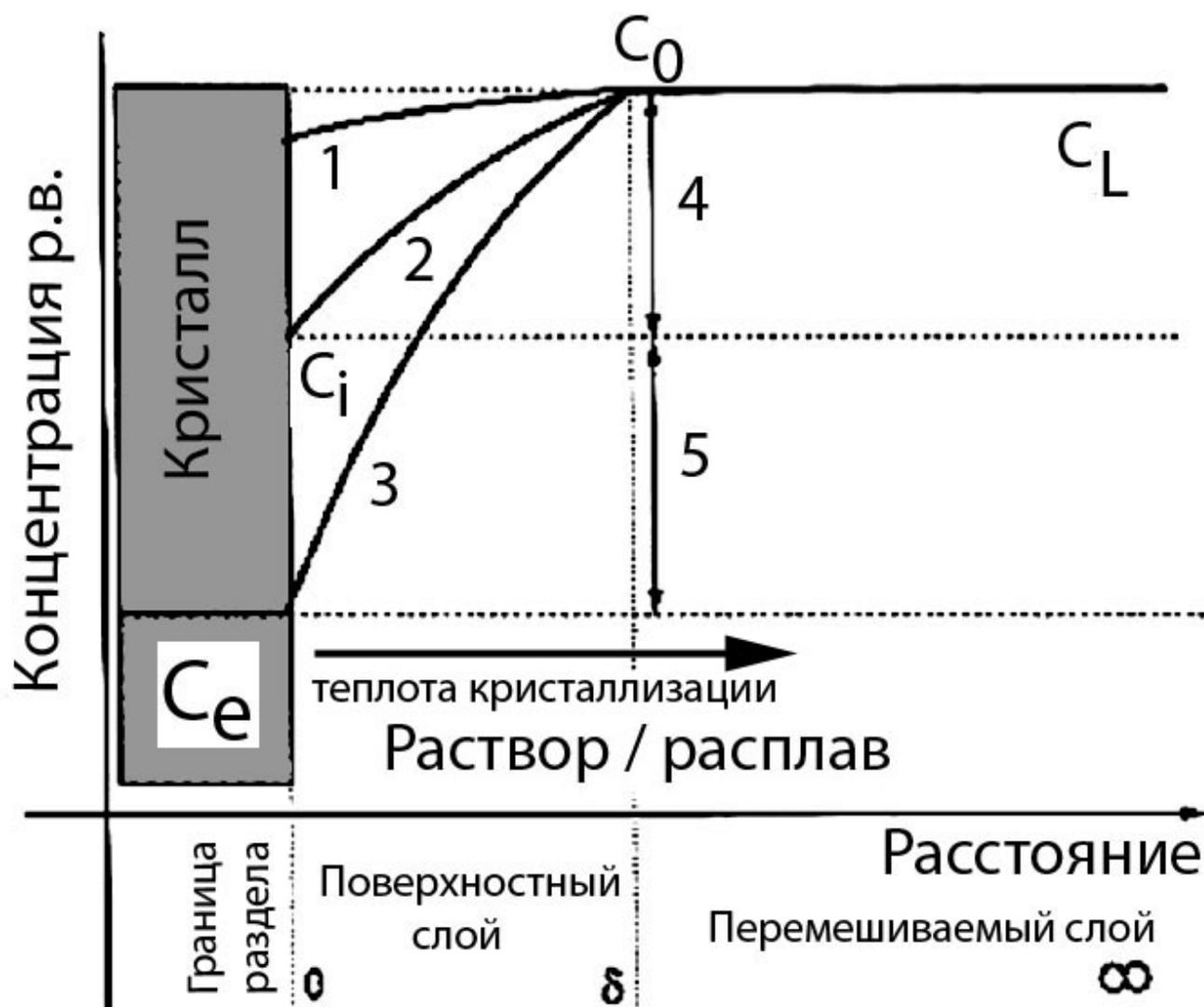
Процессы

Встраивание в кристалл ростового вещества может быть описано, например, следующей цепочкой превращений: диффузия ростового вещества из объема раствора / расплава, которая может быть улучшена перемешиванием раствора / расплава → изменение состояния комплекса и прилегающего к кристаллу поверхностного слоя (десольватация и пр.) → диффузия через поверхностный слой → адсорбция на поверхность кристалла → миграция по поверхности кристалла → достраивание кристаллической решетки → выделение теплоты кристаллизации → термодесорбция с поверхности кристалла, изменение свойств поверхностного слоя из-за изменения температуры → диссипация теплоты кристаллизации.

Для анализа процессов роста кристаллов необходимо рассмотреть три важнейшие аспекта:

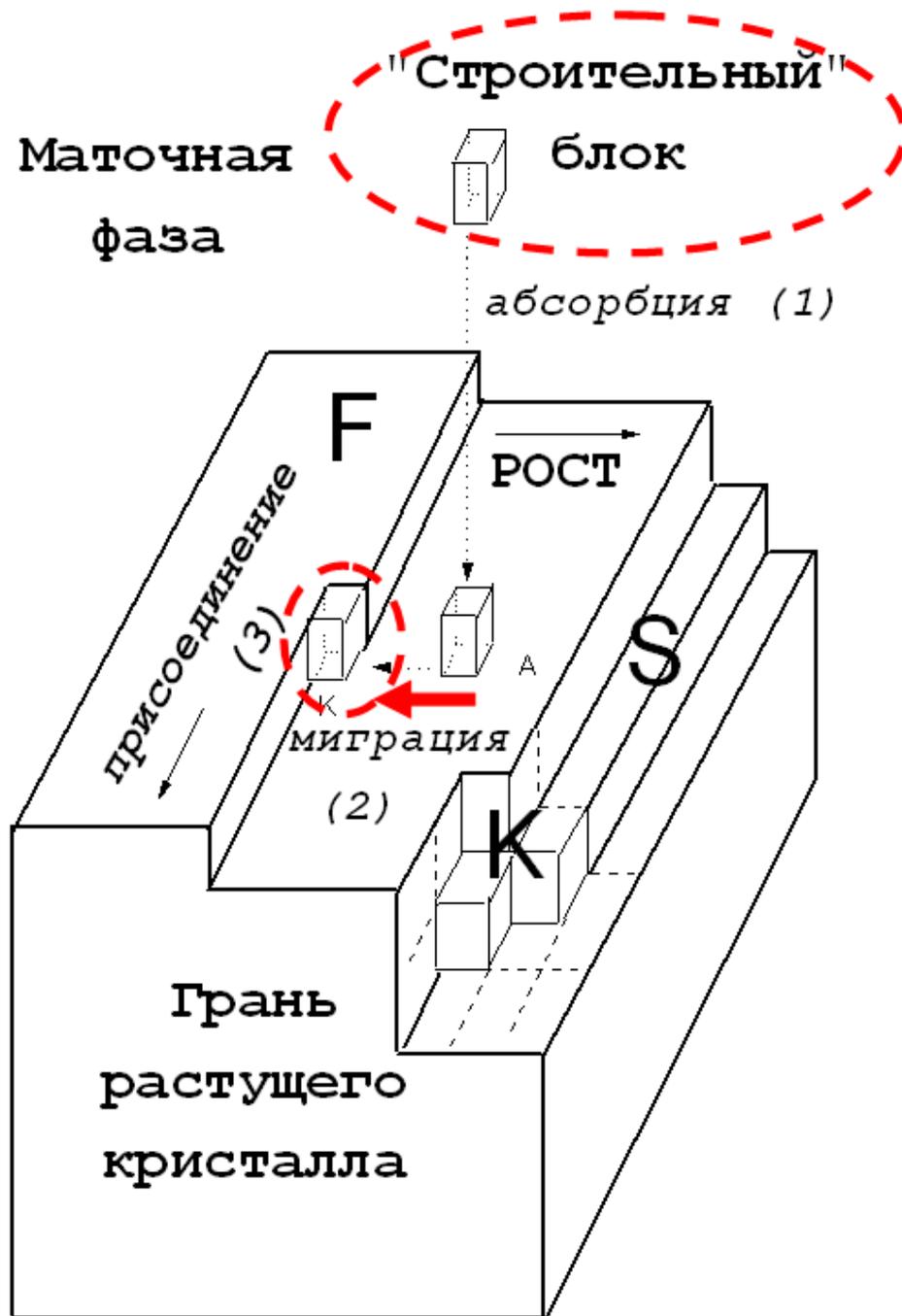
- свойства поверхности, на которую осаждается вещество из питающей среды,
- энергетику присоединения ростового вещества,
- особенности процессов тепло- и массопереноса в системе.

Лимитирующие стадии



1 – быстрая диффузия компонентов, медленная стадия поверхностной кинетики присоединения, приводящая к росту концентрации «невстроившегося» ростового вещества у поверхности кристалла,
 3 – быстрое встраивание ростового вещества, поглощающее для строительства кристалла весь поток вещества, проникающий через поверхностный слой, лимитирующая стадия – диффузия компонентов через поверхностный слой,
 2 – промежуточный вариант (скорости диффузии компонентов и встраивания сопоставимы),
 4 – движущая сила для диффузии из объема расплава,
 5 – движущая сила для встраивания ростового вещества в кристалл.

Энергетика



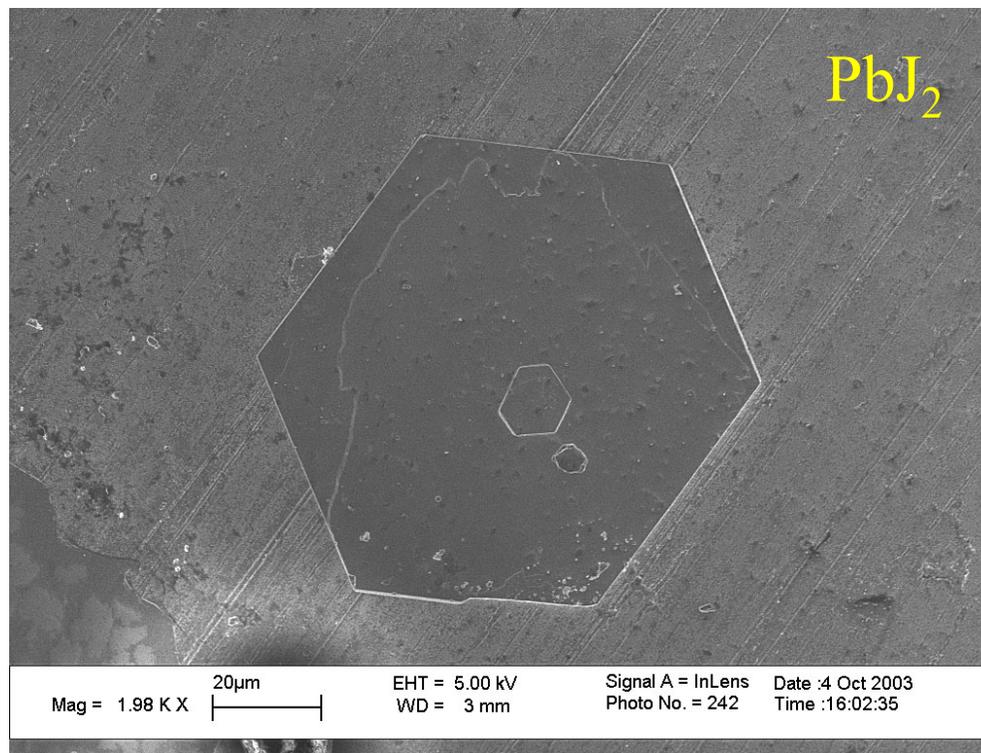
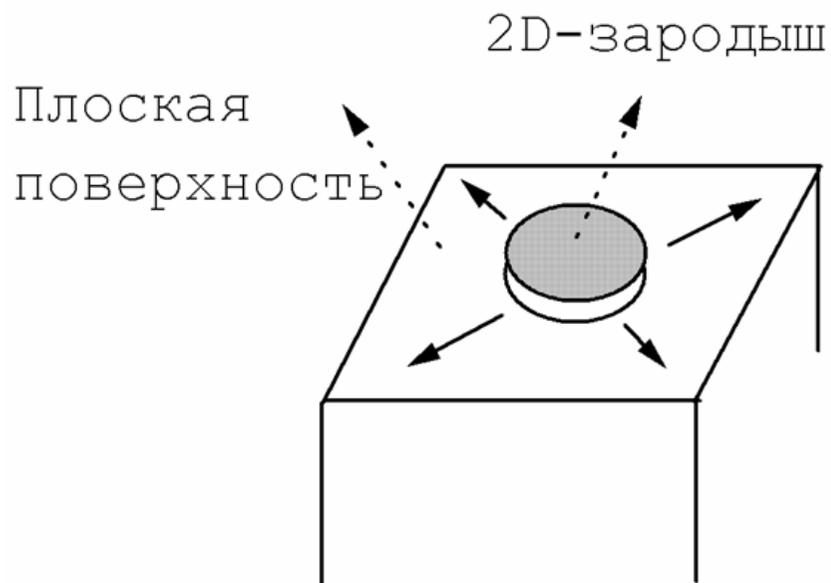
Модель Косселя-Странского-
(Крастанова) (1927), (0 К!)

**Силы молекулярной природы,
компенсация ненасыщенных
связей, дифференциация мест
присоединения по критерию
энергетической выгоды**

Способы встраивания

Наиболее массовое приложение (присоединение) в места изломов К, при котором быстро заполняется ряд адатомов, называется повторимым ходом, которым практически строится весь кристалл, слой за слоем. Отложение слоев за счет перемещения ступеней перпендикулярно направлению повторимого хода называется тангенциальным или послойным ростом. Движение поверхности по нормали к самой себе называется нормальным ростом.

Островковый рост



Рост двумерных зародышей (островковый рост)
Образование на поверхности кристалла двумерного зародыша и его рост (распространение) по поверхности независимо или одновременно с другими растущими двумерными зародышами

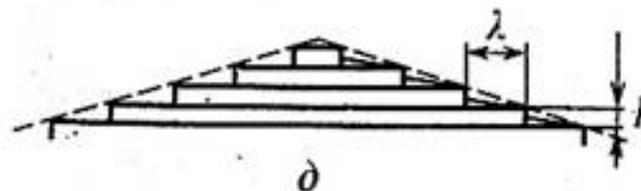
Энергия активации процесса достаточно высока и обычно этот процесс не является доминирующим в росте монокристаллов

Спиральный рост



Р и с. 43

Последовательные стадии образования ступени вокруг точки выхода на поверхность кристалла винтовой дислокации

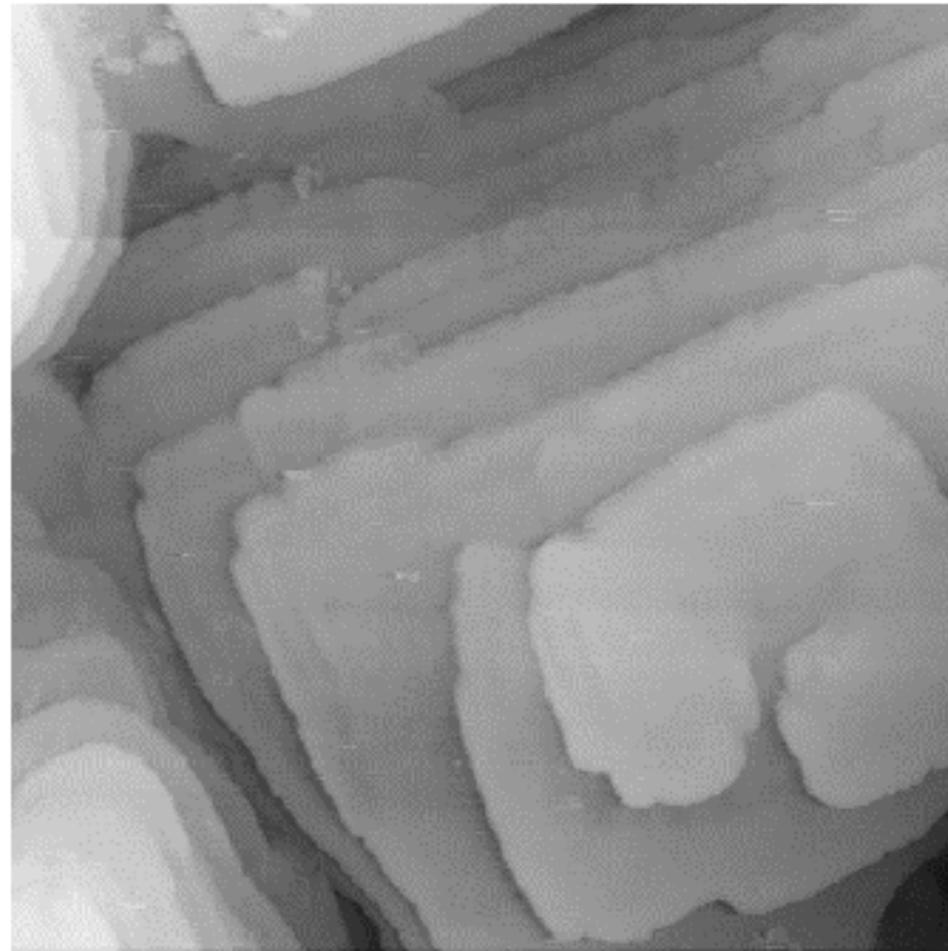
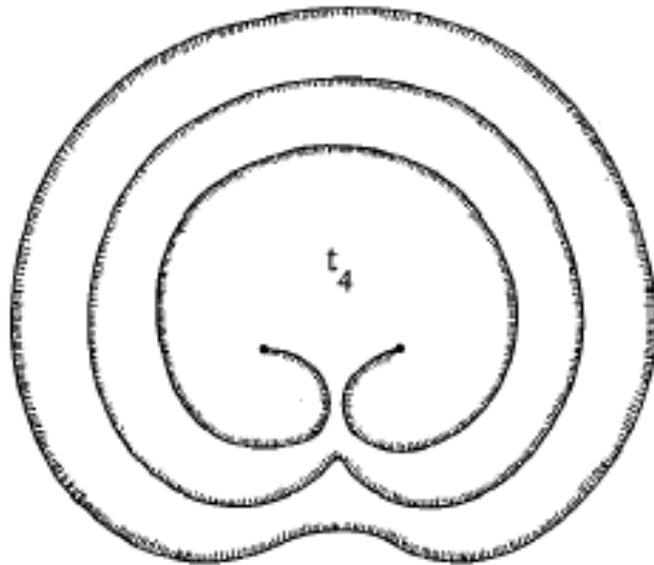


Спиральный рост (винтовые дислокации, как генераторы кристаллизующихся слоев, Бартон, Франк, Кабрера, 1949) является одним из наиболее распространенных и наблюдаемых механизмов роста.

Математическое описание системы взаимодействующих спиралей достаточно сложно и зависит от взаимного расположения, энергии, вектора Бюргерса винтовых дислокаций.

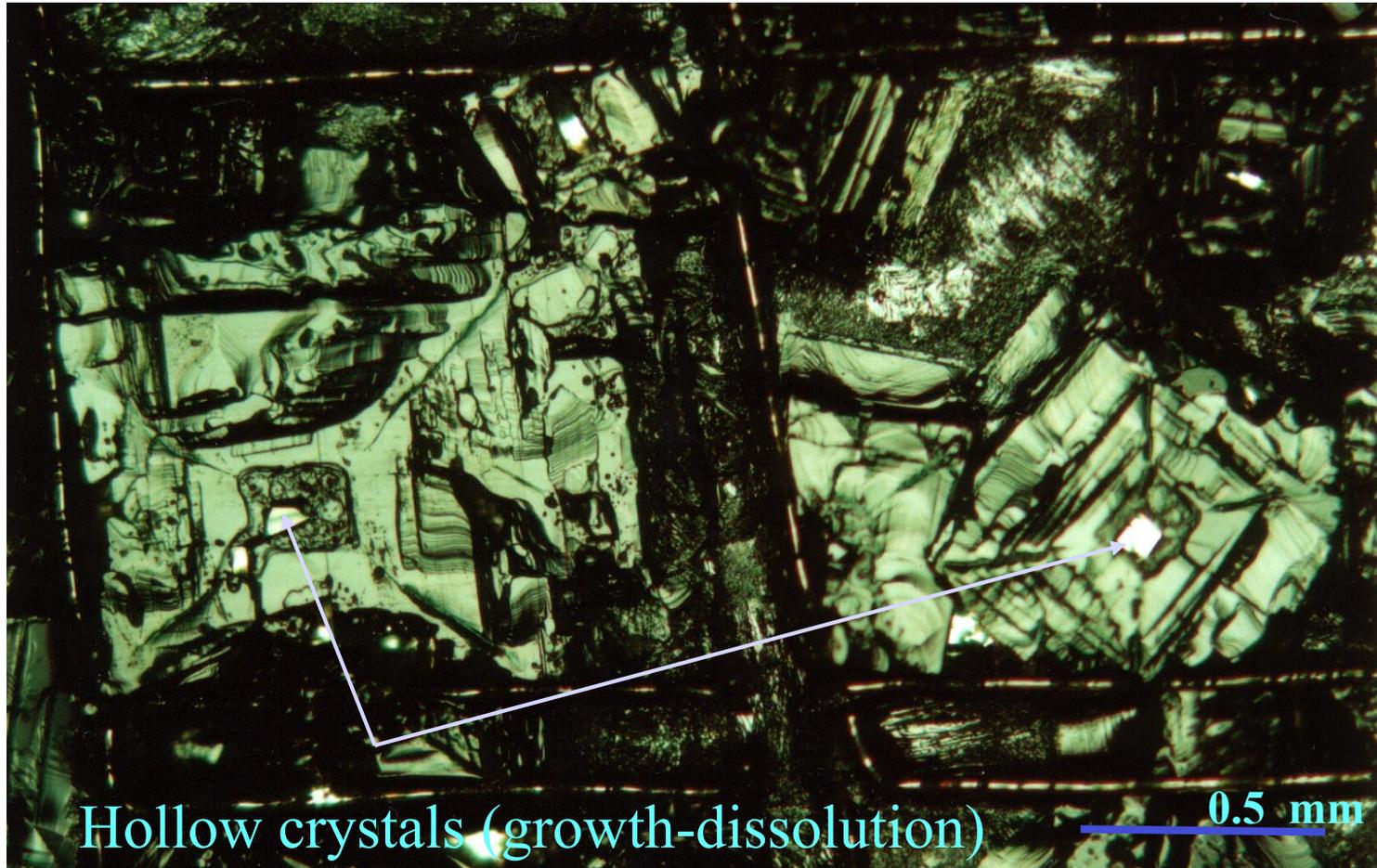
Полигонизация спиралей зависит от пересыщения и индекса грани.

Взаимодействие центров

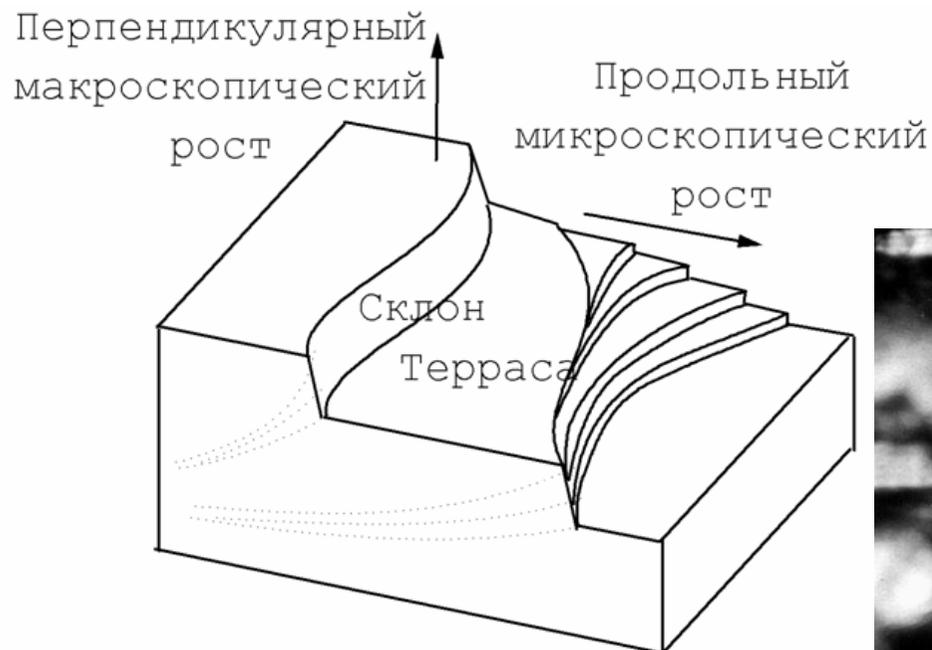


$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ на MgO

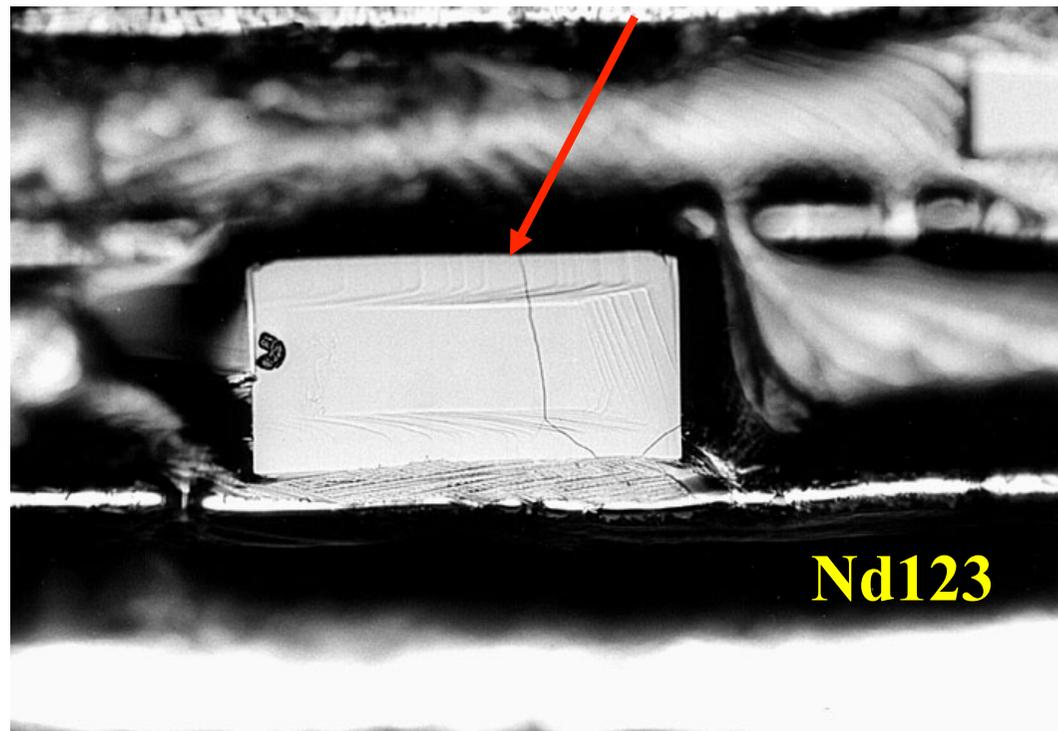
Поля напряжений



Послойный рост



Рост от краев к центру
за счет террас/слоев

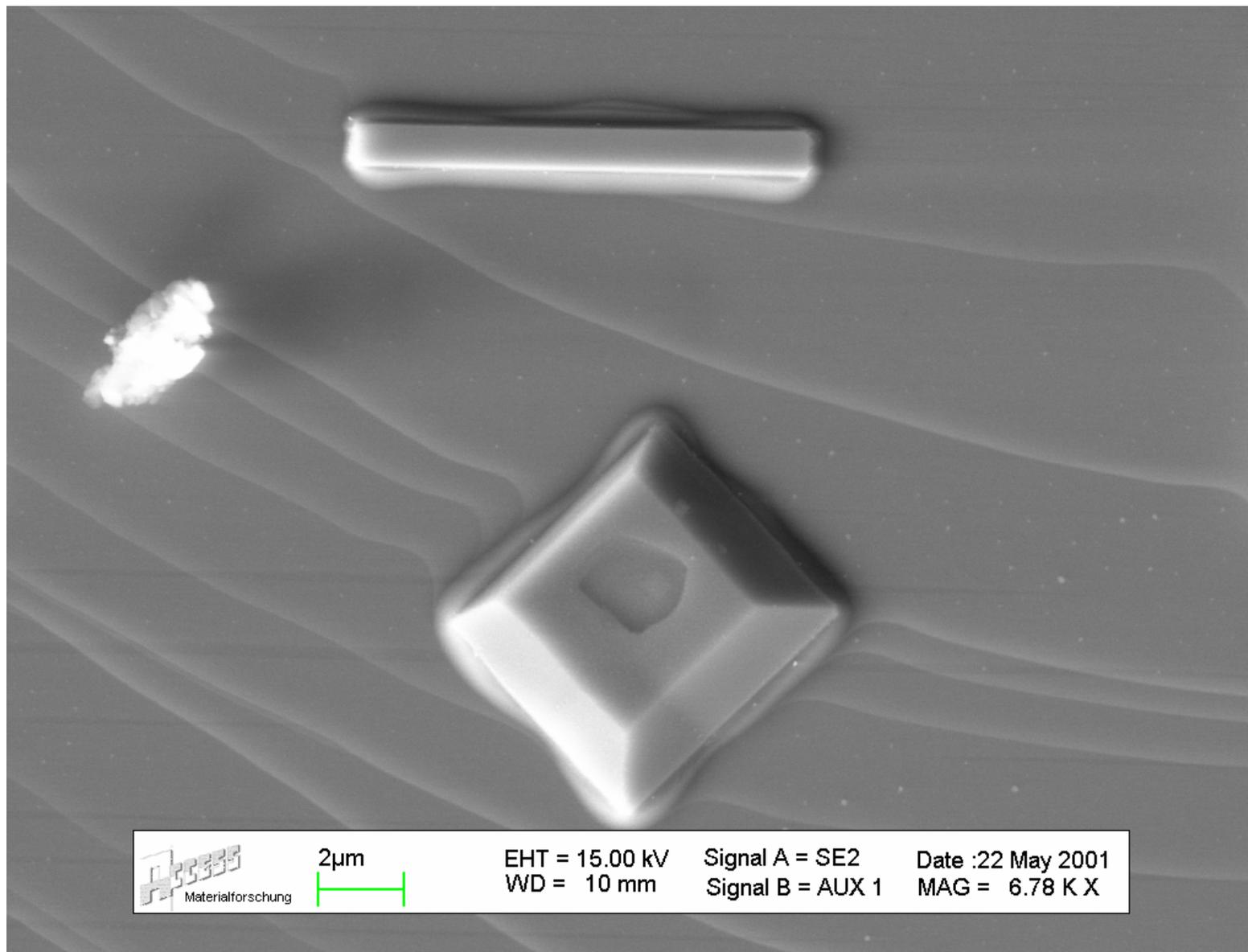


Послойный рост (движение фронта кристаллизации в виде «террас», параллельных поверхности кристалла)

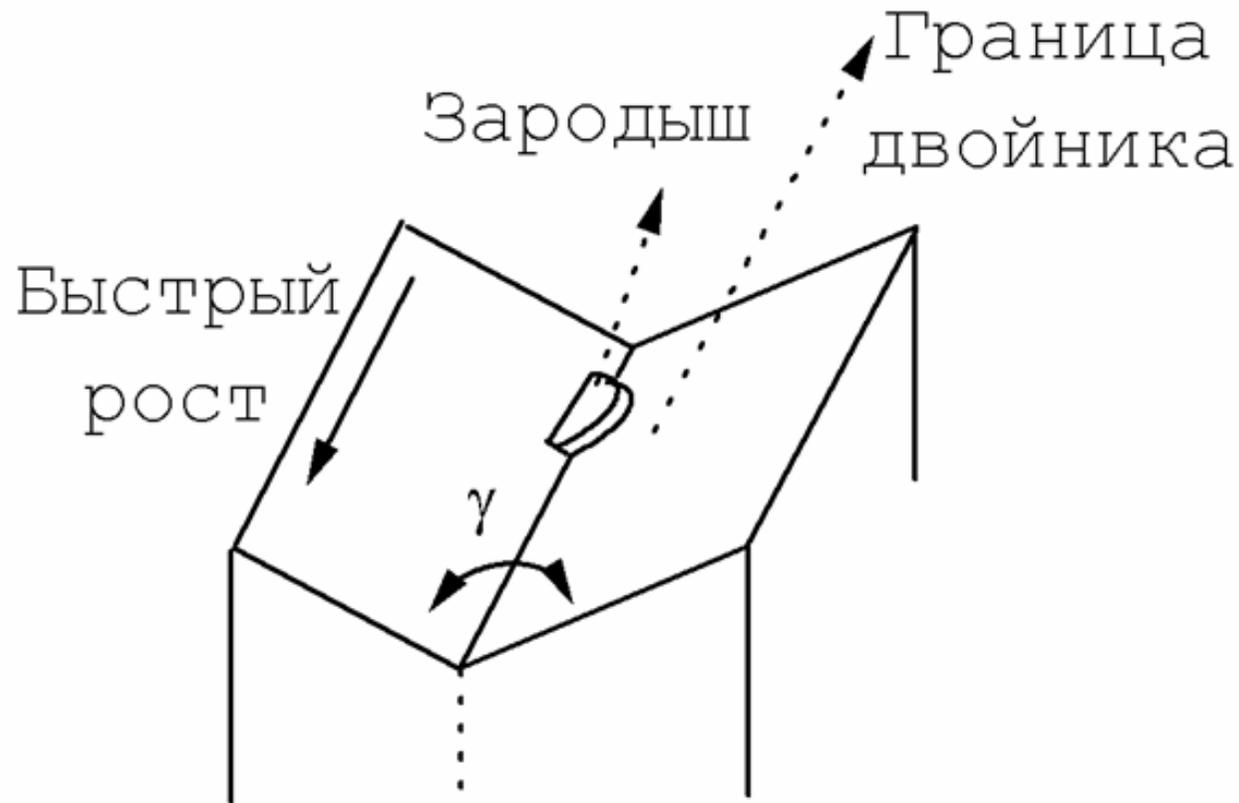
Часто происходит образование визуально наблюдаемых макротеррас из-за взаимодействия элементарных кристаллизующихся слоев

Не реализуется в ряде случаев, особенно при наличии выходов на поверхность винтовых дислокаций.

Огибание BaCuO_2 слоями ВТСП



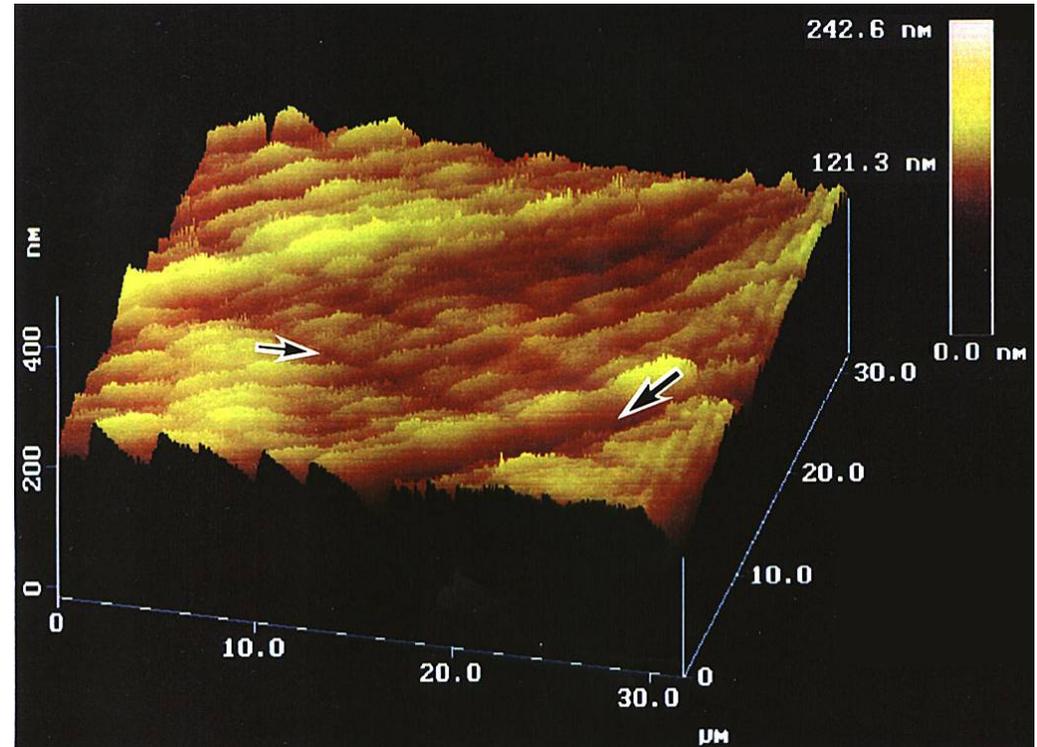
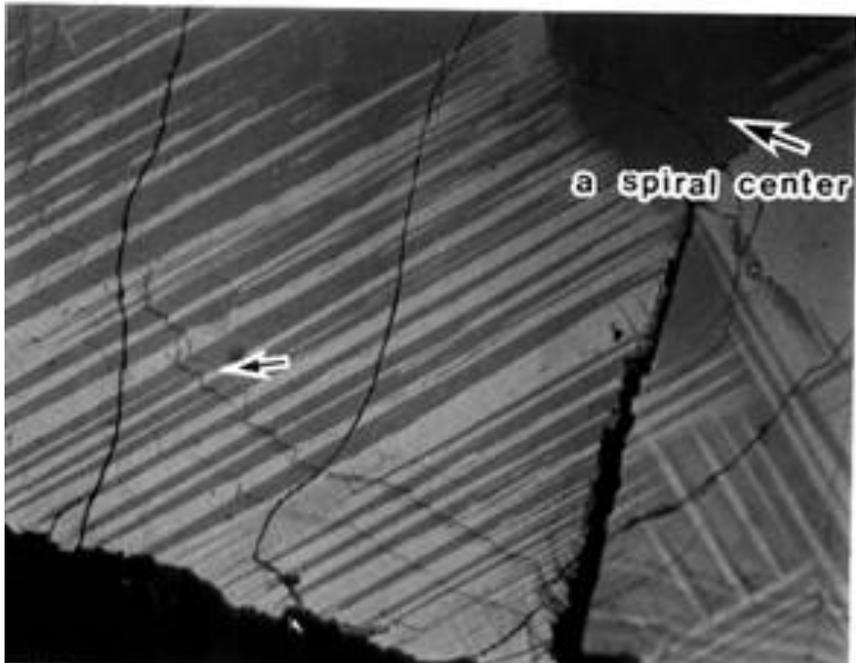
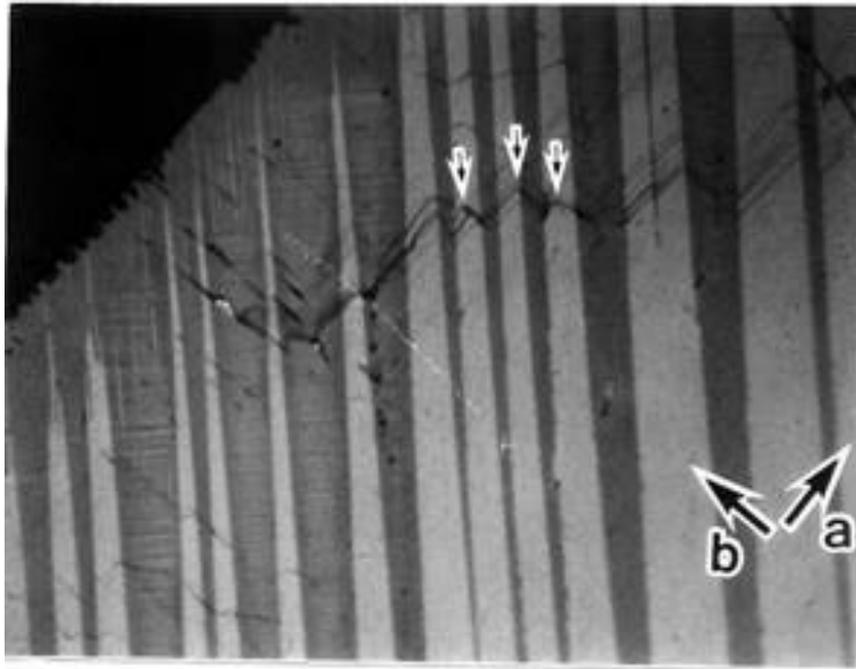
Механизм роста (двугранный угол)



Ренуклеация на дефектах типа двойниковой плоскости («двугранного угла») Двумерное зародышеобразование или более интенсивное движение фронта кристаллизации наблюдается из-за снижения энергии активации процесса в районе протяженного дефекта

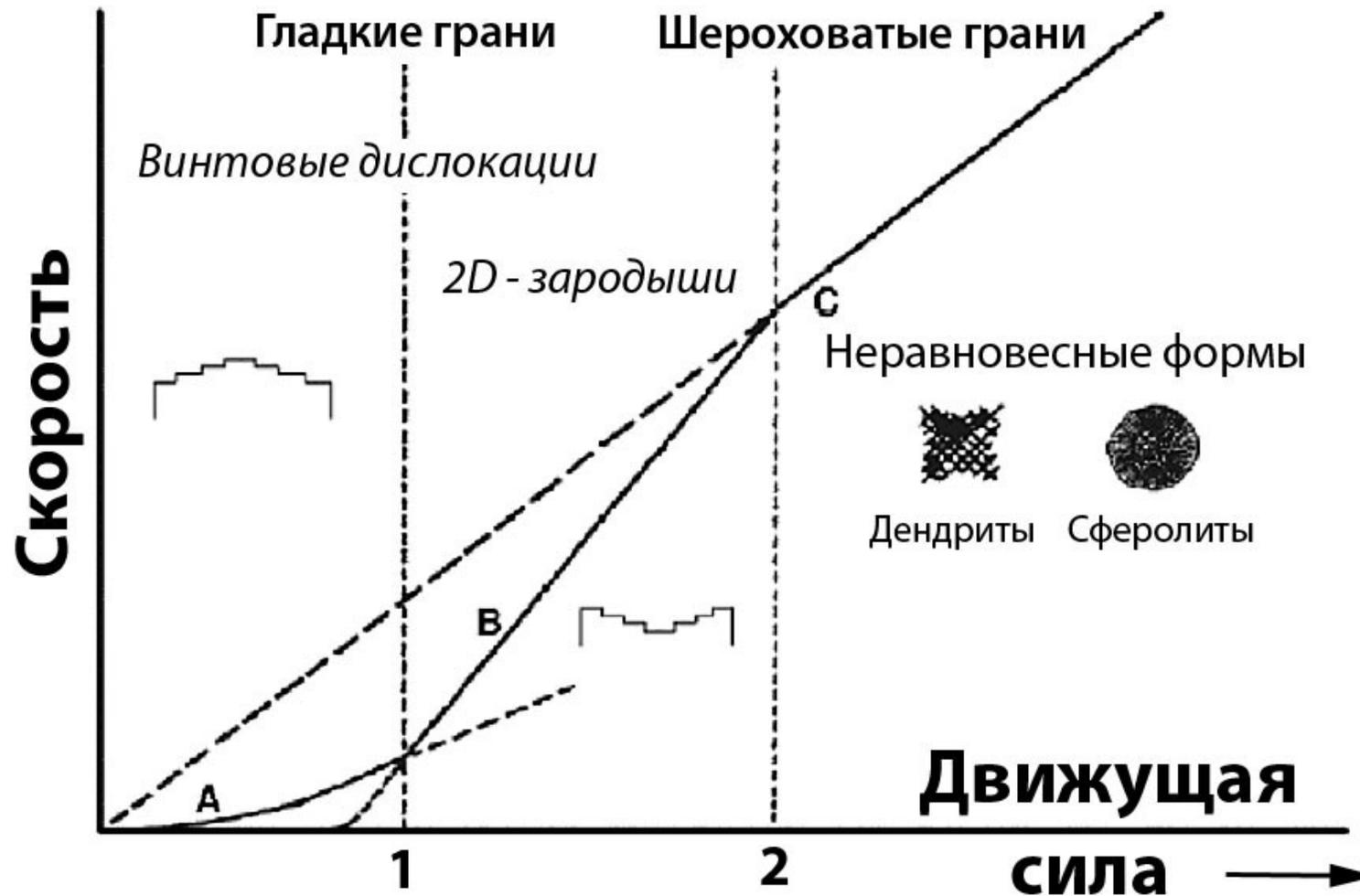
Редко встречающийся механизм. Ренуклеация не может происходить в системах, где невозможно двойникование, ренуклеация иногда наблюдается при определенном типе взаимодействия близко расположенных взаимодействующих дислокаций

TPRE



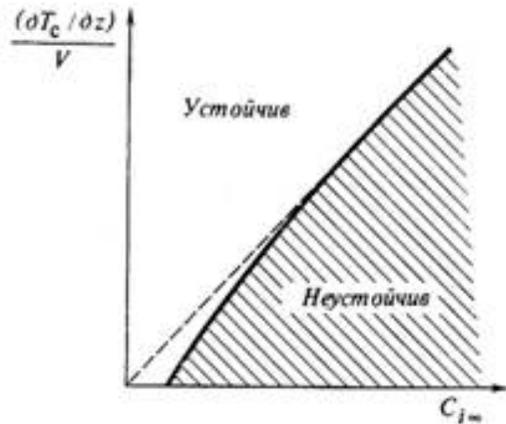
Twin-plane-reentrant-edge growth
-Nd213
-BaTiO₃

Влияние пересыщения

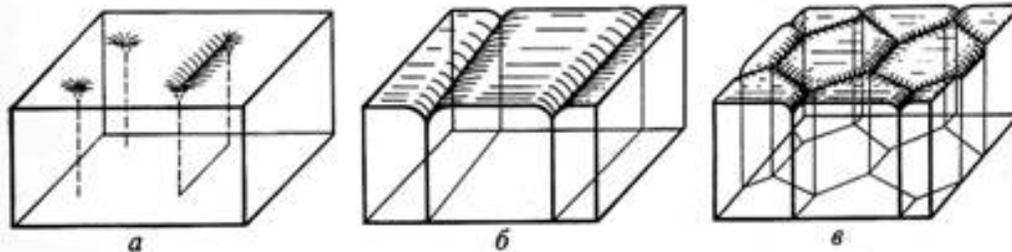


Механизм роста грани в существенной степени зависит от степени отклонения системы от равновесия (пересыщения).

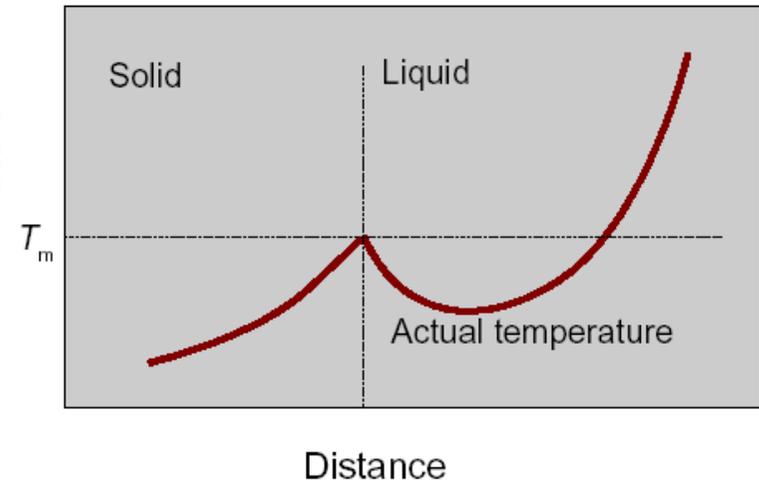
(Не)стабильность плоского фронта



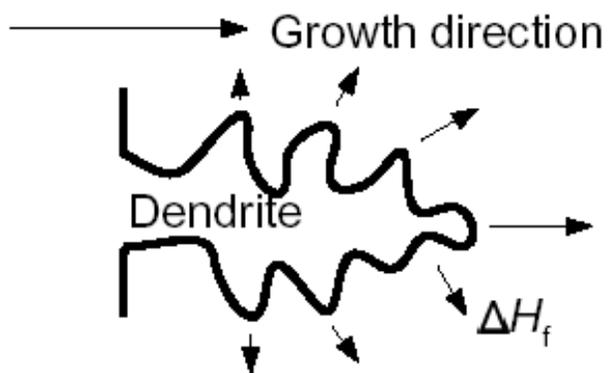
Р и с. 84
Области значений градиента температуры в расплаве у фронта роста $\partial T_c / \partial z$, скорости роста V и концентрации примеси $C_{l\infty}$, где устойчив плоский фронт роста
Штриховая линия — критерий без учета поверхностной энергии, сплошная — с учетом последней



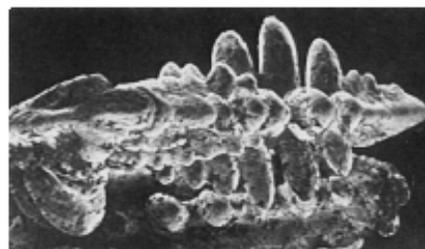
Ф и с. 35
Схематическое изображение последовательности структур, возникающих при потере устойчивости плоским фронтом роста
а — отдельные ямки на поверхности и нити в объеме,
б — линейчатая (пластинчатая) структура,
в — ячеистая («марандашная») структура



Конкуренция за питательную среду – неровности поверхности (Секерка) увеличиваются в размере, если градиент температуры или (и) концентрации перед фронтом кристаллизации достаточно велик (концентрационное переохлаждение-пересыщение)



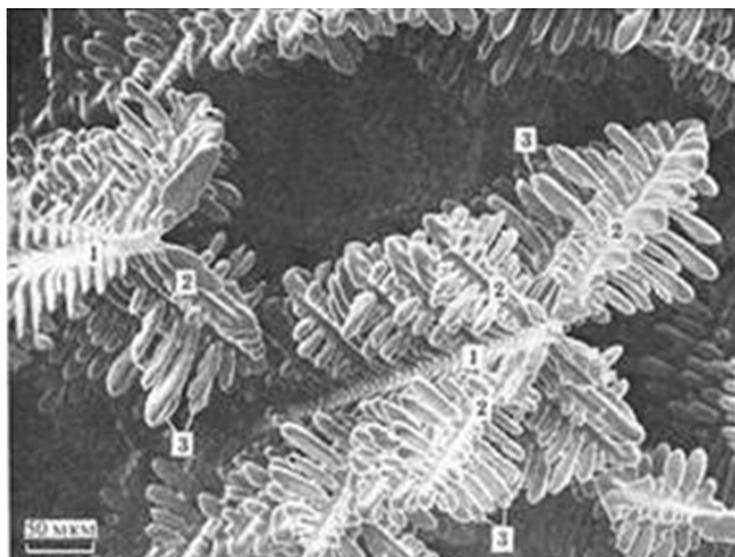
Сталь



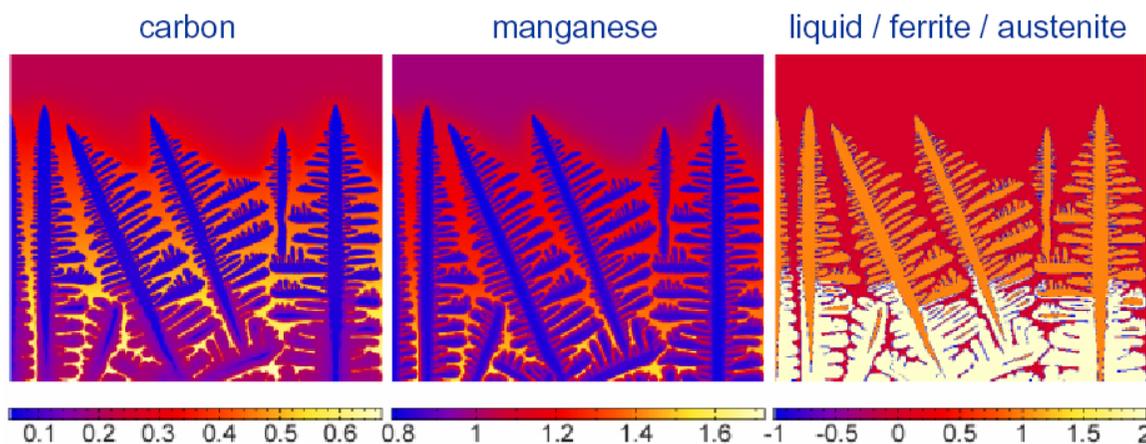
Dendrites in steel



Снежинки

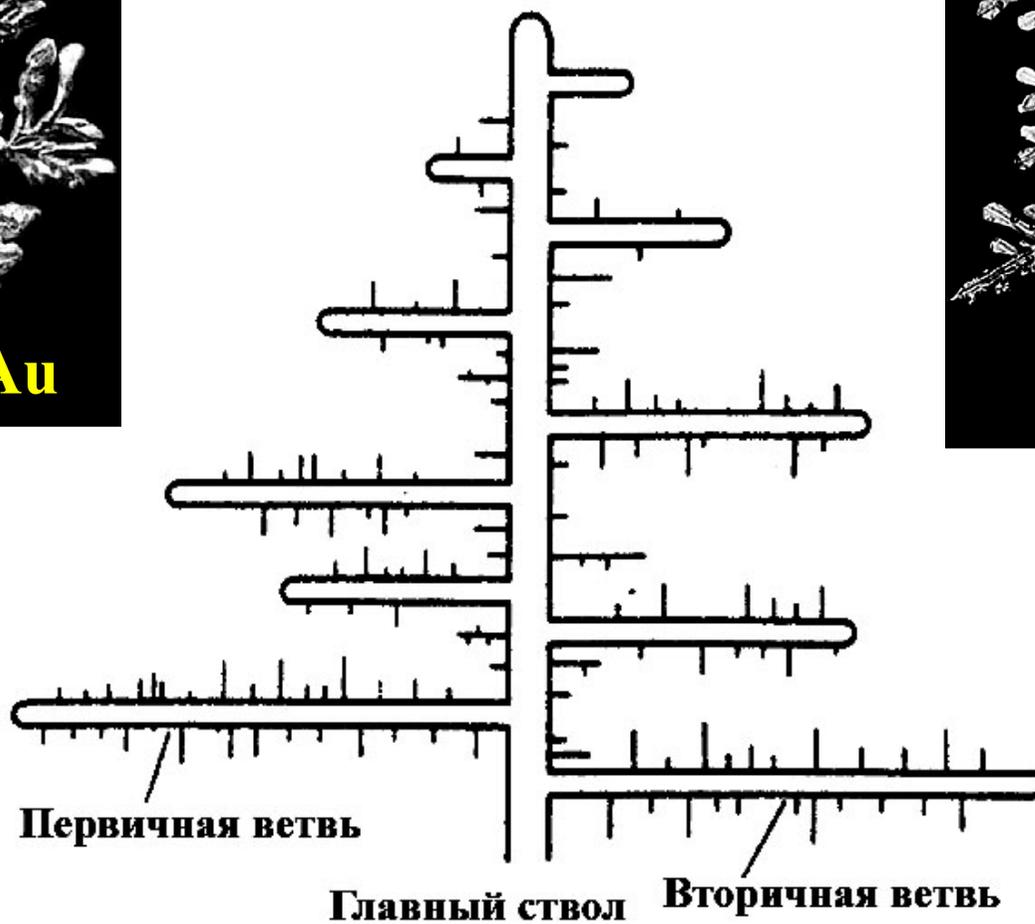
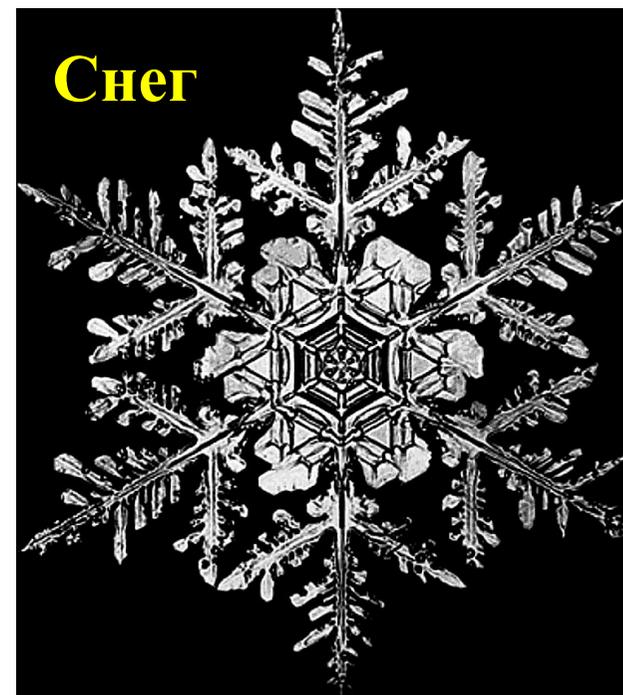


Co, сплав Co-P3Э-Са

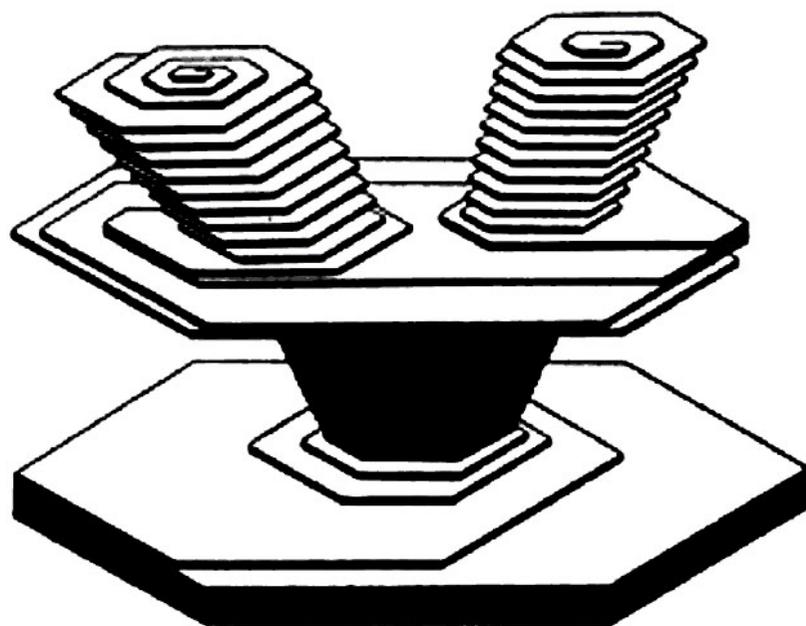


Моделирование («фазовое поле»)

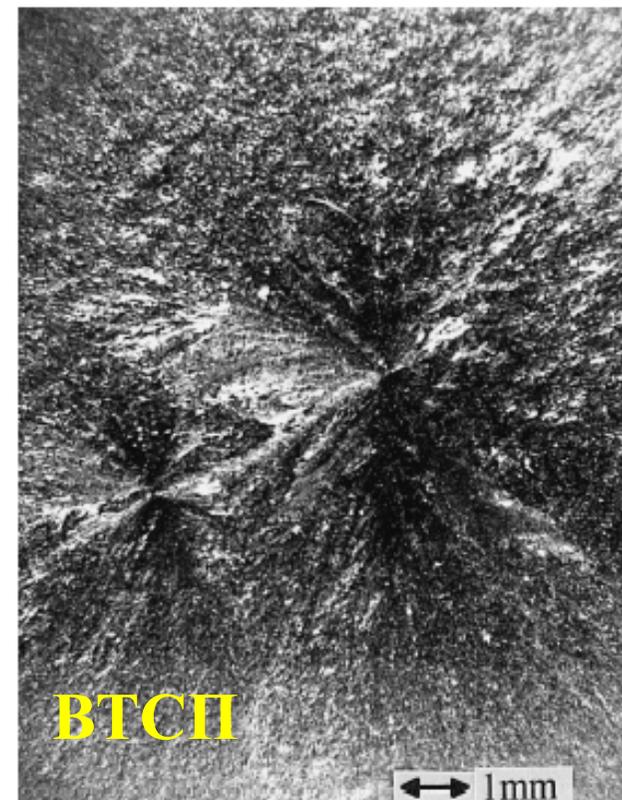
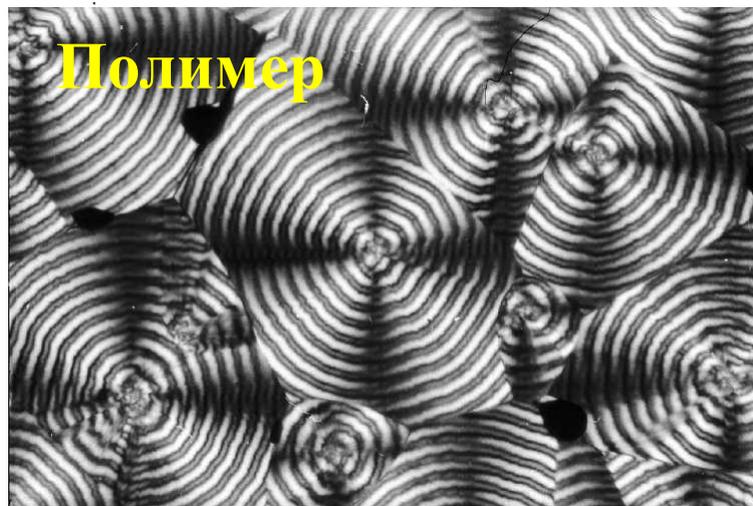
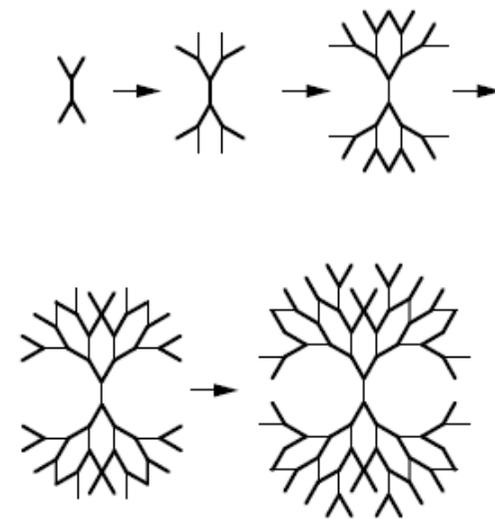
Дендриты



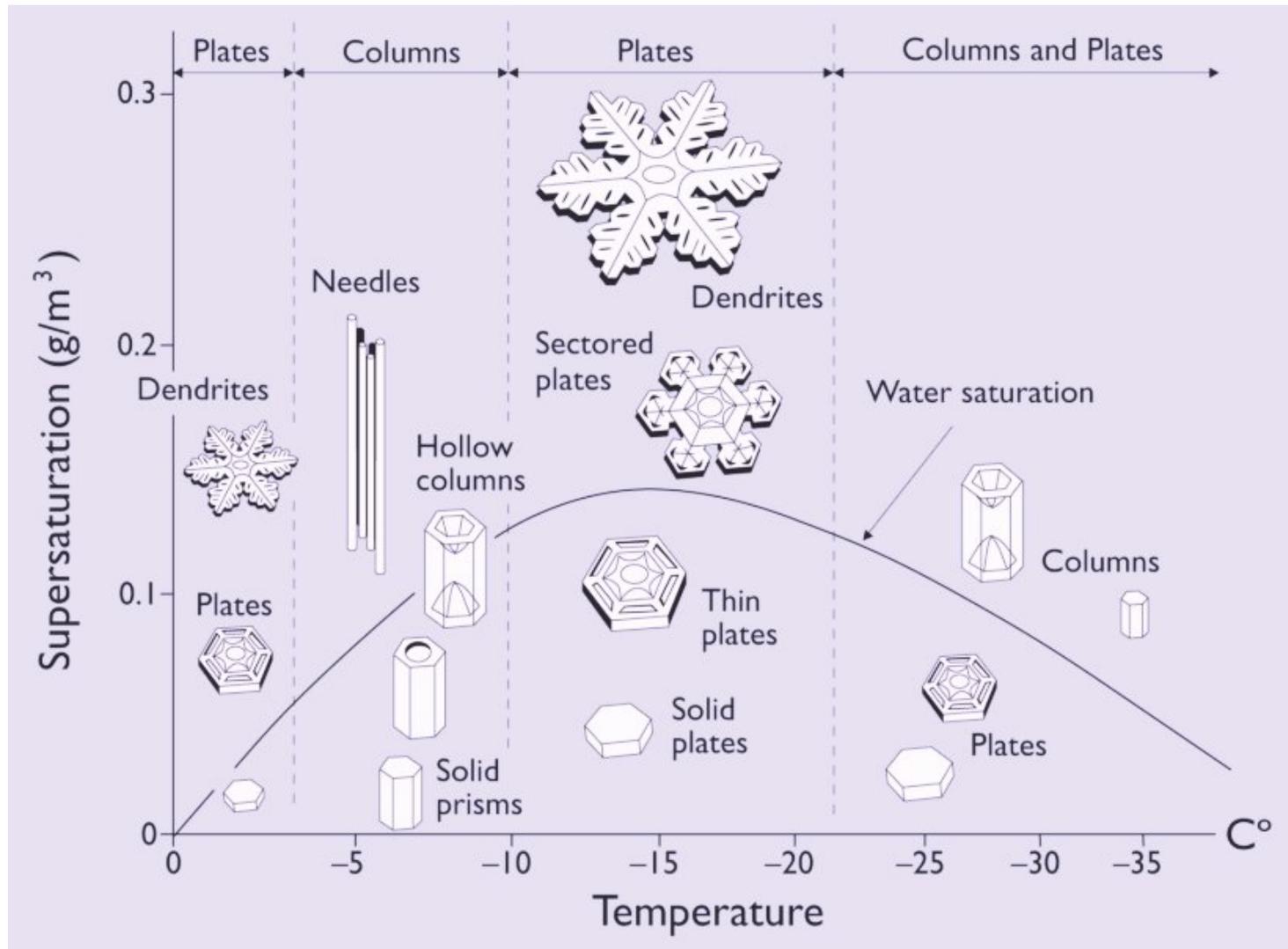
Скелетные формы



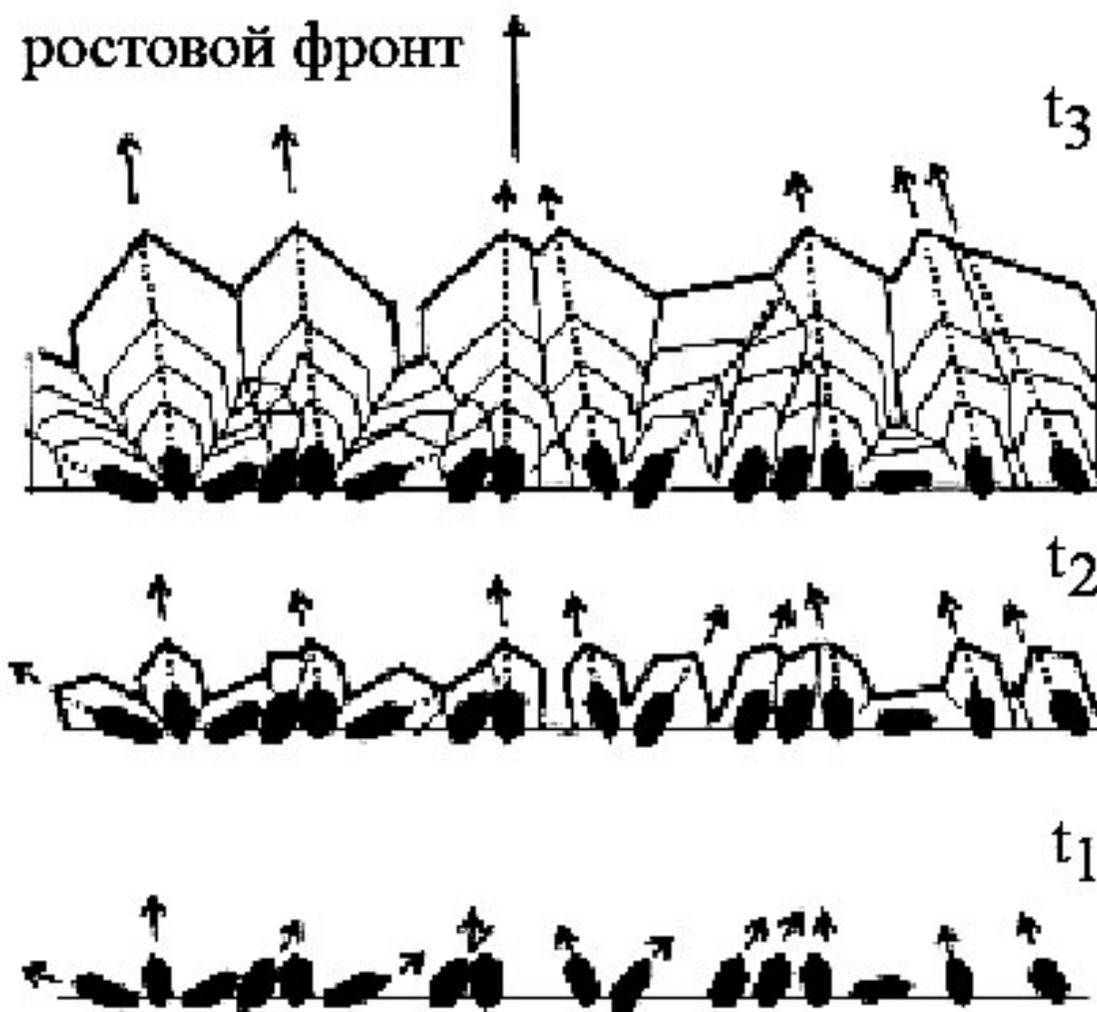
Сферолиты



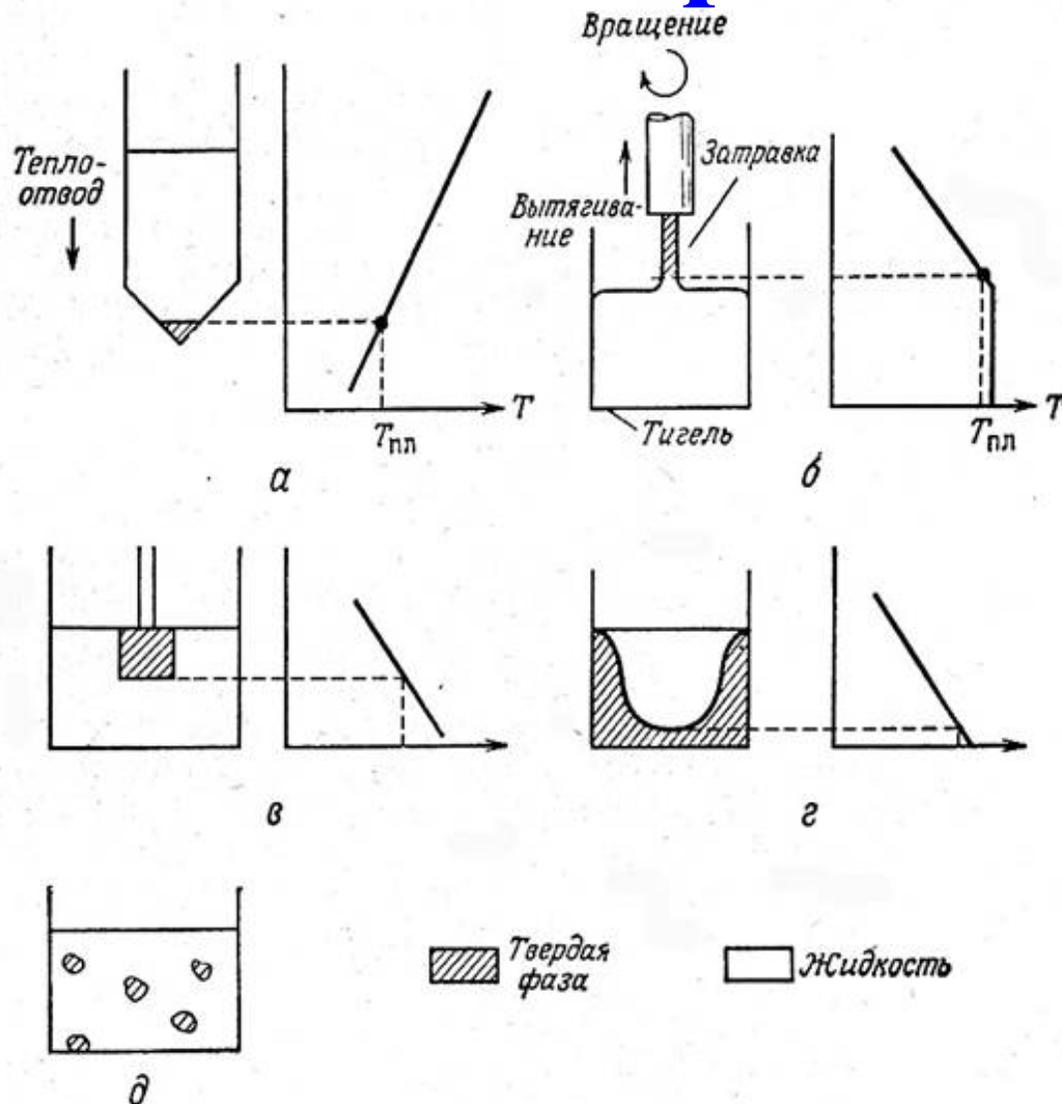
Предсказание погоды



Геометрический отбор



Методы роста (консервативные)



Ф и г. 2.4. Консервативные процессы выращивания кристаллов.

А. – Бриджмен-Стокбаргер
(полупроводники, металлы)

Б. – Чохральский
(полупроводники, иттрий-
алюминиевые гранаты,
фосфиды)

В. – Киропулос (галогениды,
корунд...)

Г. – Массовая кристаллизация

**Д. – Спонтанная
кристаллизация из (раствора)
в расплаве (флюсе)**

Спонтанная кристаллизация

-загрязнение
материалом тигля

-проблема
отделения кристаллов

-кристаллы анизотропной
формы

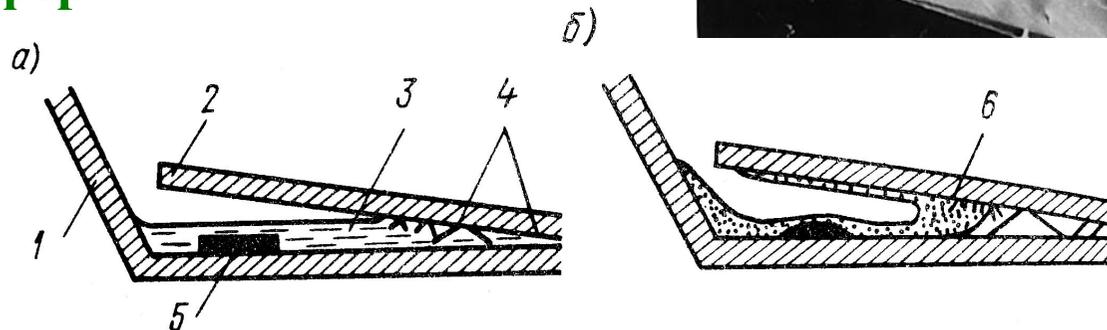
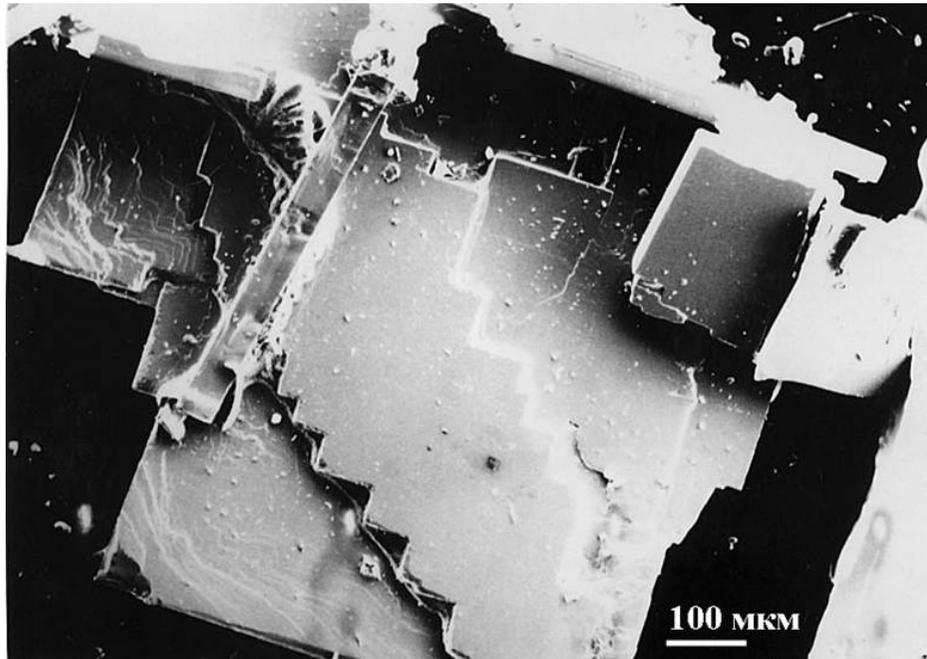


Схема тигля для выращивания кристаллов $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ по методу градиента температур в тонком слое раствора: *a* — в процессе кристаллизации; *б* — после завершения процесса:

1 — тигель; 2 — прокладка; 3 — раствор; 4 — растущие кристаллы;
5 — керамика $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$; 6 — застывший растворитель

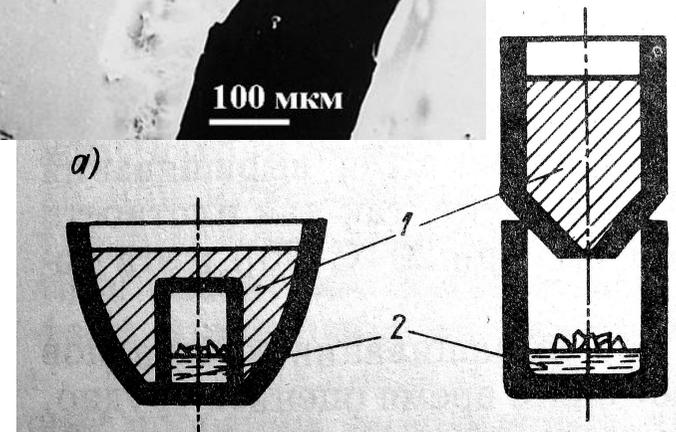


Рис. 15. Конструкции тиглей для сепарации жидкой фазы при высокой температуре [397]: *a* — метод перевернутого тигля; *б* — метод малого отверстия:

1 — частично расплавленная шихта;
2 — отделенная однородная жидкость

Требования к растворителям

1) растворители должны растворять материал кристалла в достаточных количествах (**10-50%**) и иметь заметный температурный коэффициент растворимости (**$\sim 1 \text{масс}/\% / 10^0\text{C}$**); 2) значительно снижать температуру кристаллизации (важно для малоустойчивых веществ и веществ с перитектическим характером плавления); 3) иметь небольшое давление насыщенного пара в рабочем интервале температур; 4) оставаться жидкими в широком интервале температур; 5) существенным образом не влиять на свойства кристаллов и иметь незначительную растворимость в твердом состоянии; 6) легко отделяться от выращенных кристаллов; 7) быть химически инертными по отношению к ампуле или тиглю, 8) Обеспечивать «хороший рост» при приемлемых скоростях кристаллизации (+ малая вязкость).

- a. Materials which are incongruently melting
- b. Materials which have a very high melting point
- c. Materials which undergo a phase transition
- d. Materials which have a very high vapor pressure at the melting point
- e. Materials which have a very volatile constituent

Искусственные изумруды



Fig. 17.9. Emerald crystals grown from $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$ flux

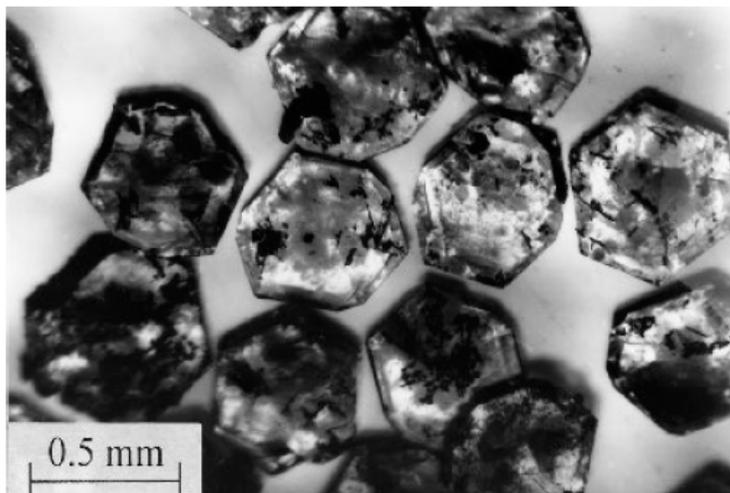


Fig. 17.10. Emerald crystals grown from $\text{MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ flux

Emerald ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Cr}$)

MoO_3 [28,29]

$\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$ [2,29,30,31,32,33,34,35,36]

$\text{K}_2\text{O-MoO}_3$ [37,38]

$\text{MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [39]

PbO-MoO_3 [4,40]

$\text{Li}_2\text{O-WO}_3$ [4,30]

PbO-WO_3 [4,40]

PbO-PbF_2 [29]

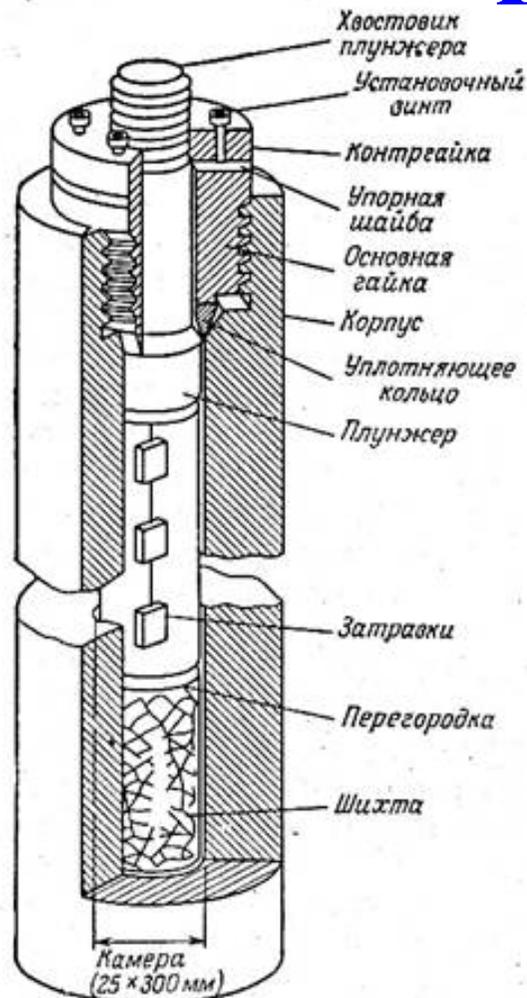
V_2O_5 [30,31,40,41,42,43,44]

$\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ [2,33]

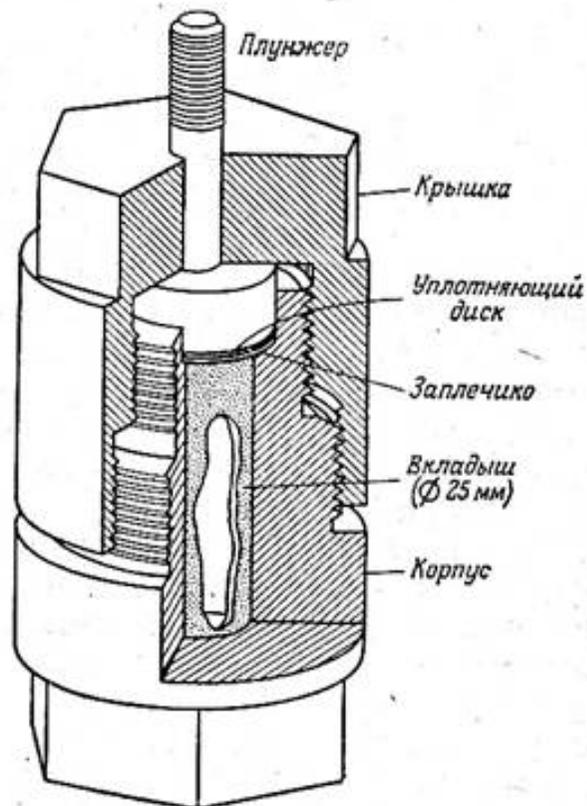
$\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ [31,45,46,47]

B_2O_3 [6,29]

Гидротермальный рост



Фиг. 7.8. Модифицированный автоклав Бриджмена для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.



Фиг. 7.9. Автоклав Мори для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.

Выращивание кристаллов пьезокварца – Государственные премии (ВНИИСИМС, г. Александров)

Получение SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , ZnO , ZnS , CaMoO_4 ...

Минерализаторы: NaOH , KCl

Примеры



KDP crystals (size $45 \times 45 \times 70 \text{ cm}^3$, growth period one year).

Quartz crystal hydrothermally grown



Метод Чохральского

Метод Киропулоса : 1 -
держатель кристалла
(вращающийся шток) ; 2 -
холодильник; 3 - растущий
кристалл; 4 - расплав; 5 -
тигель; 6 - нагреватель; 7 -
теплоизоляция; 8 -
держатель тигля
(вращающийся шток)

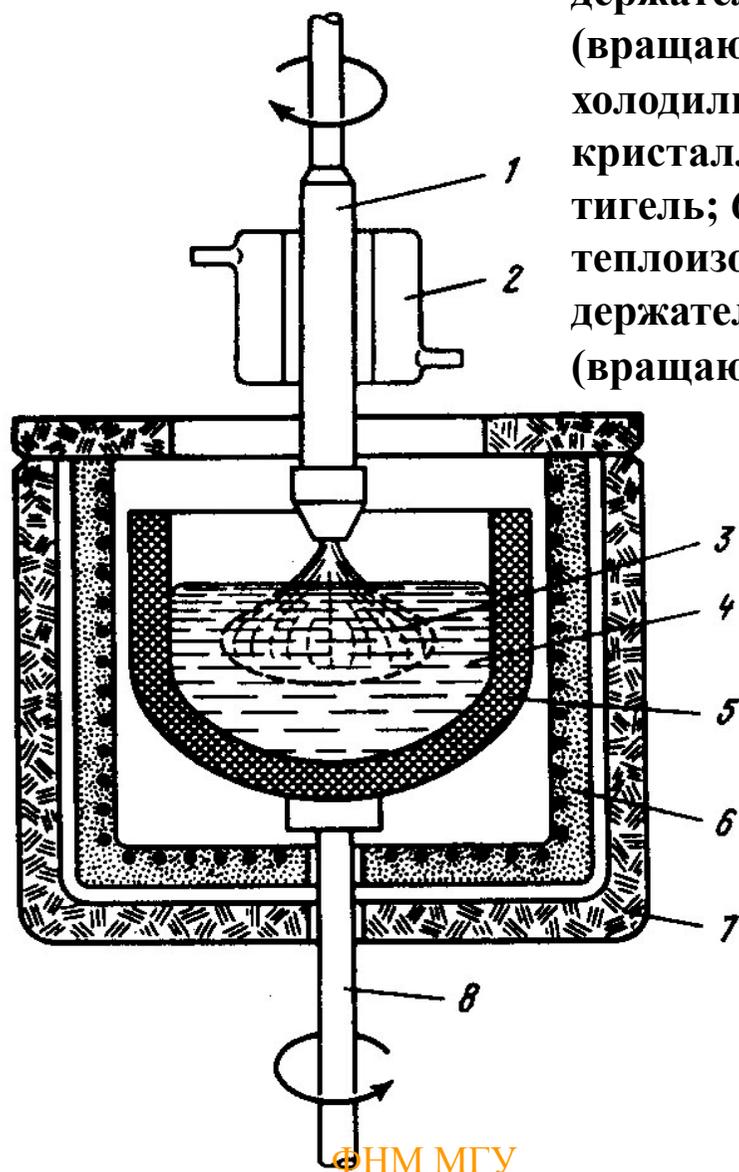
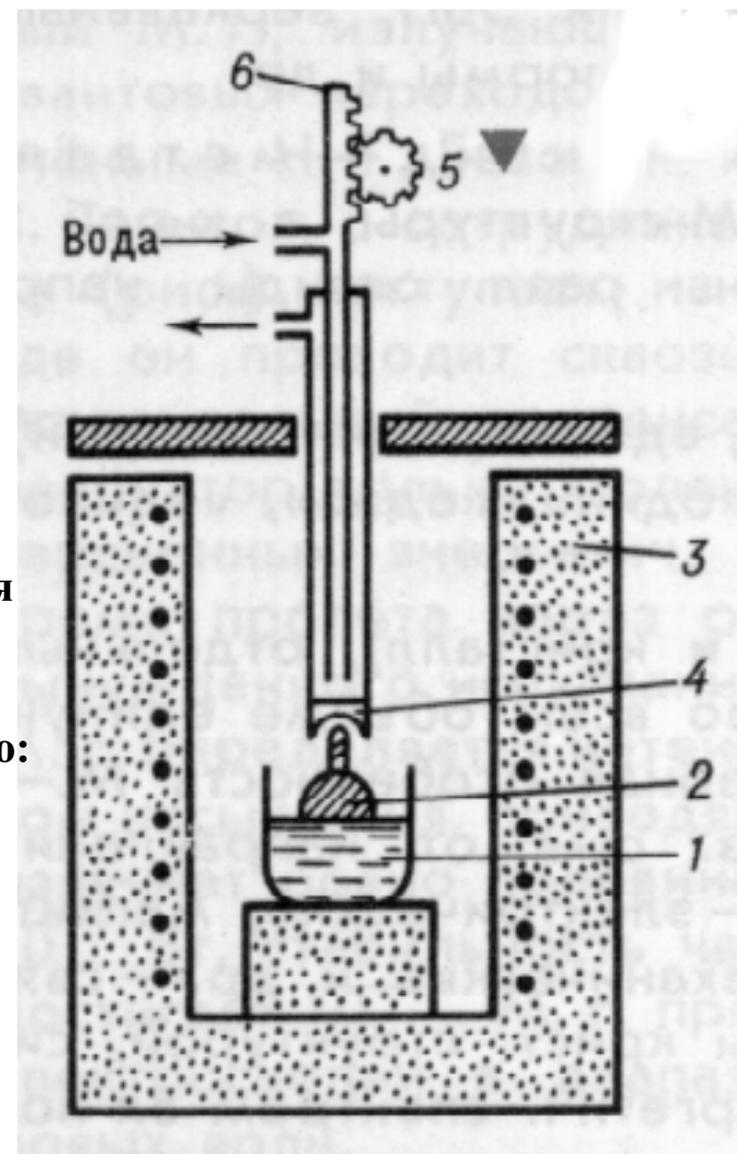
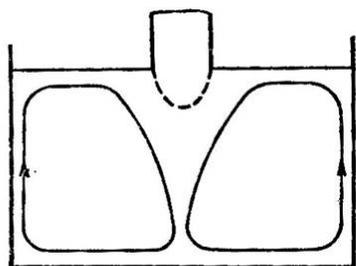


Схема установки для
выращивания
монокристаллов по
методу Чохральского:

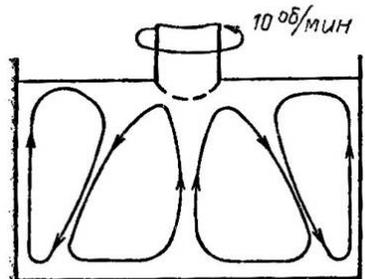
1 - тигель с
расплавом,
2 - кристалл,
3 - печь,
4 - холодильник,
5,6 - механизм
вытягивания



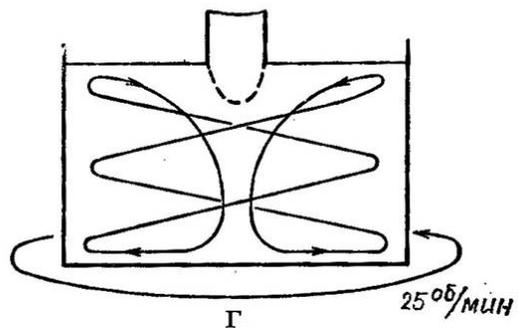
Явления



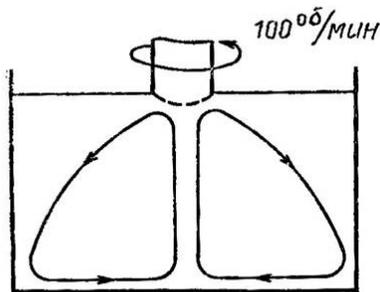
а



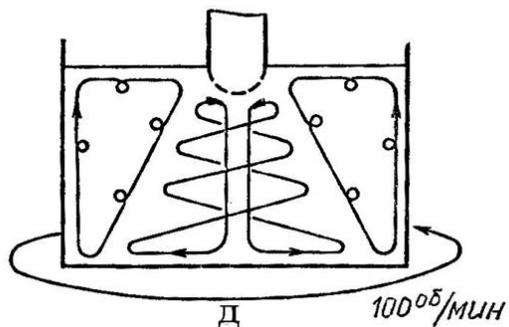
б



г

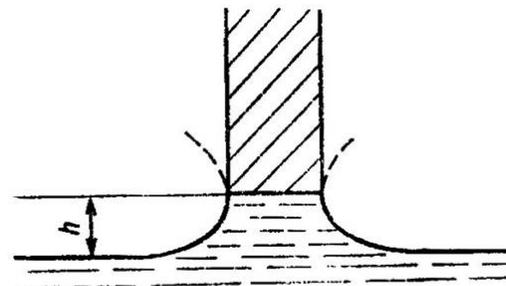


в

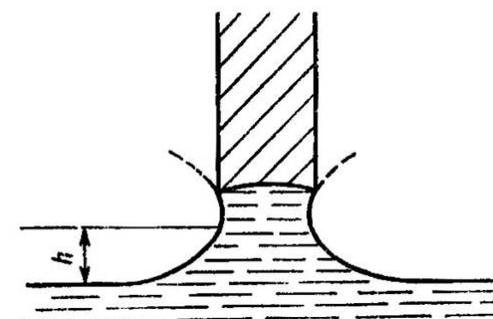


д

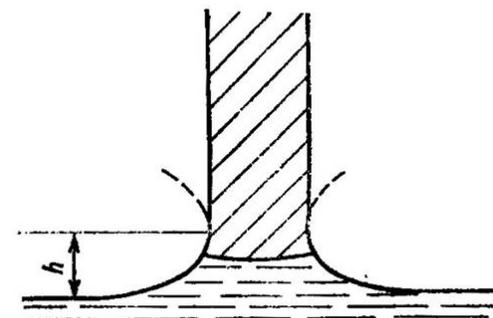
Потоки расплава / раствора



а



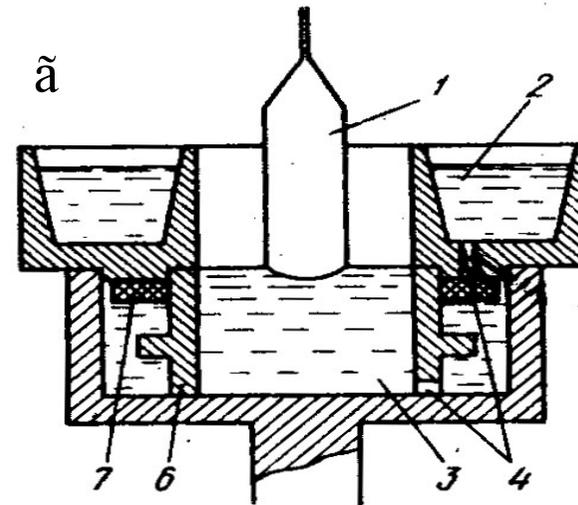
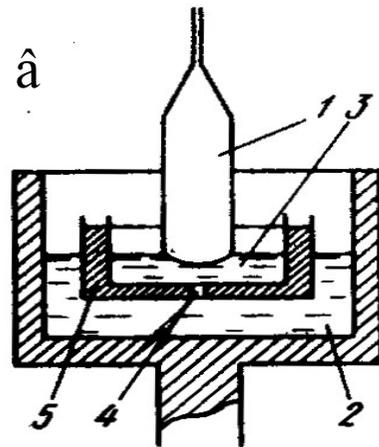
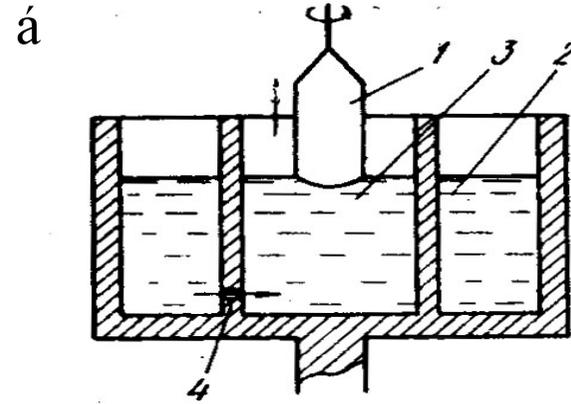
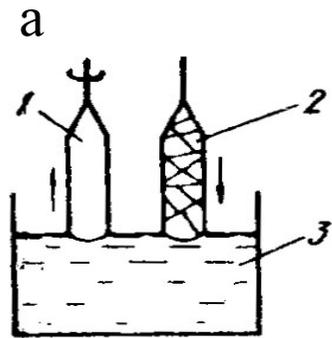
б



в

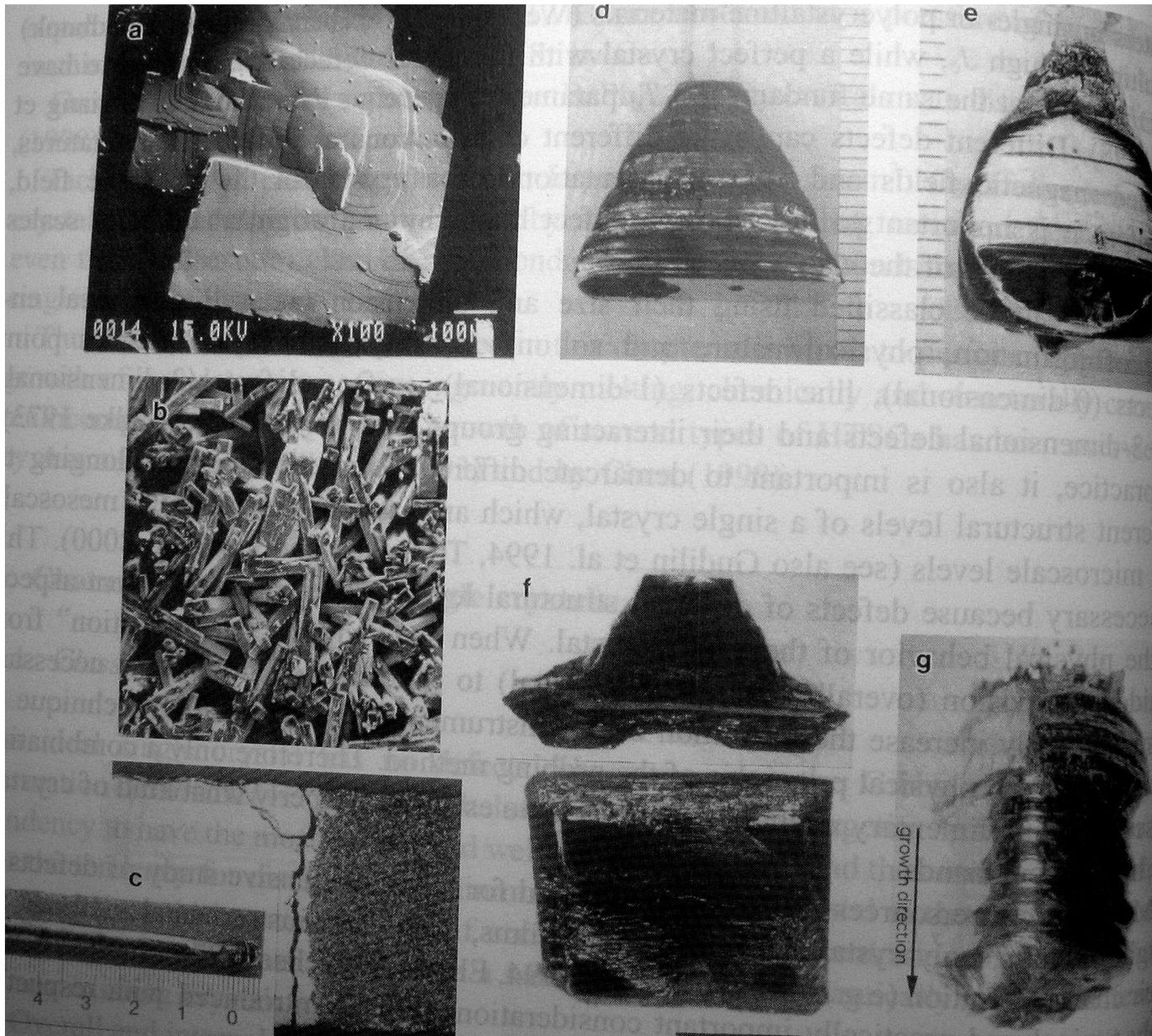
Мениск

Подпитка расплава



Основные методы выращивания легированных кристаллов полупроводников с подпиткой расплава: а – подпитка введением в расплав поликристаллической фазы, содержащей легирующую примесь; б, г – вытягивание из расплава в сообщающихся сосудах; в – вытягивание из расплава в поплавокном тигле; 1 – выращиваемый кристалл; 2 – подпитывающая масса; 3 – расплав; 4 – капиллярное отверстие; 5 – плавающий тигель; 6 – ограничивающая стенка; 7 – запорная шайба

Кристаллы РЗЭ-бариевых купратов

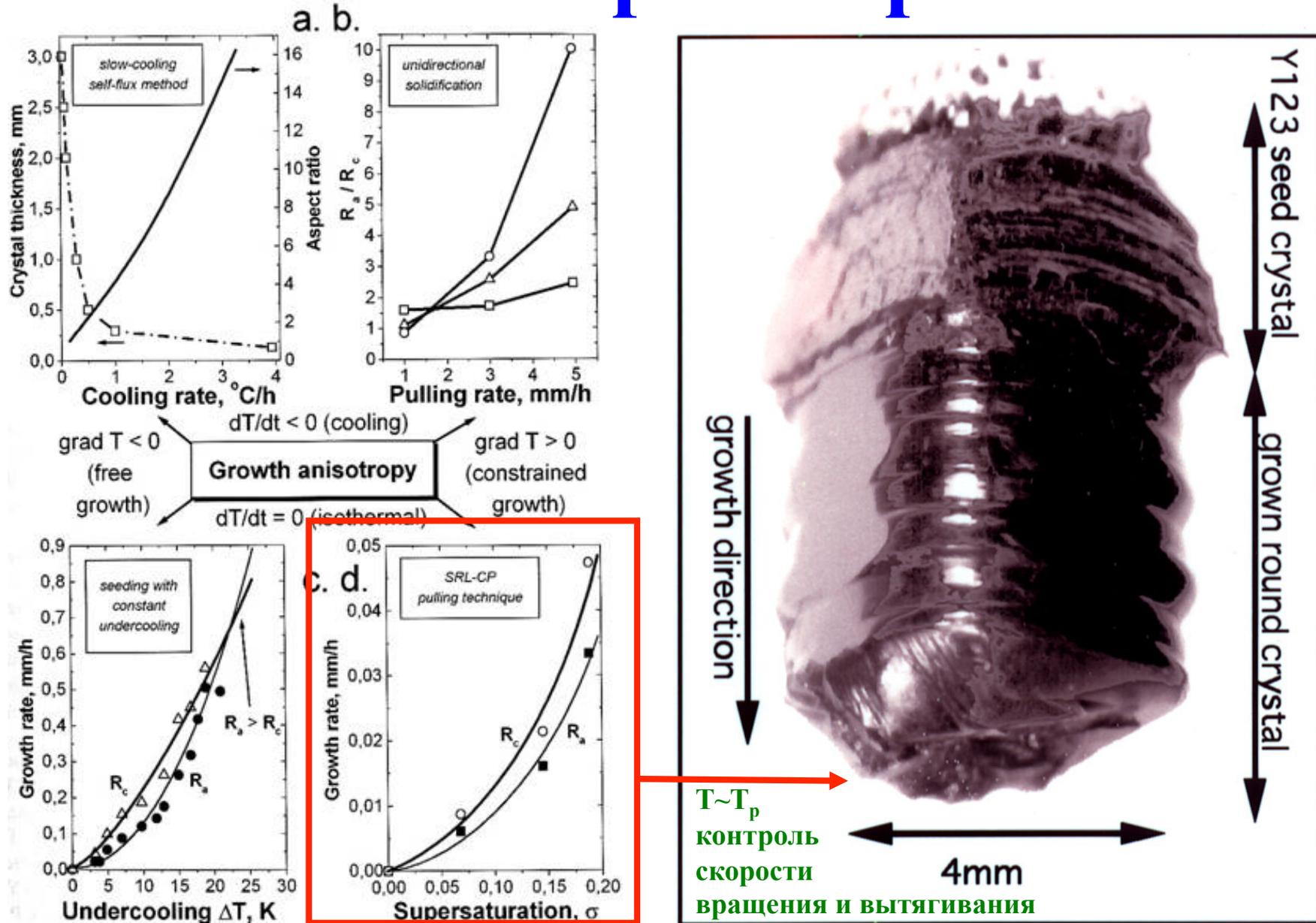


ФНМ МГУ

Лекция 2. Кристаллы

Москва, 2011 г.

Анизотропия роста



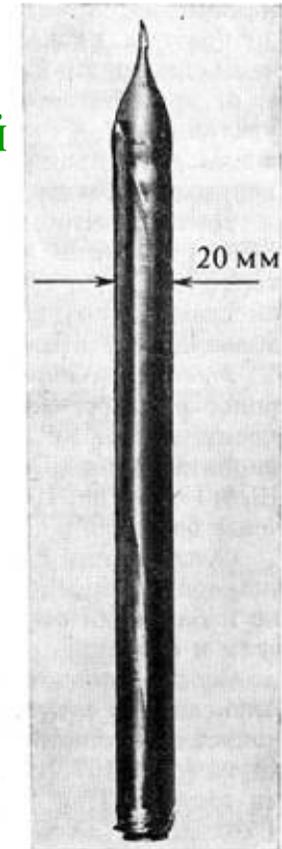
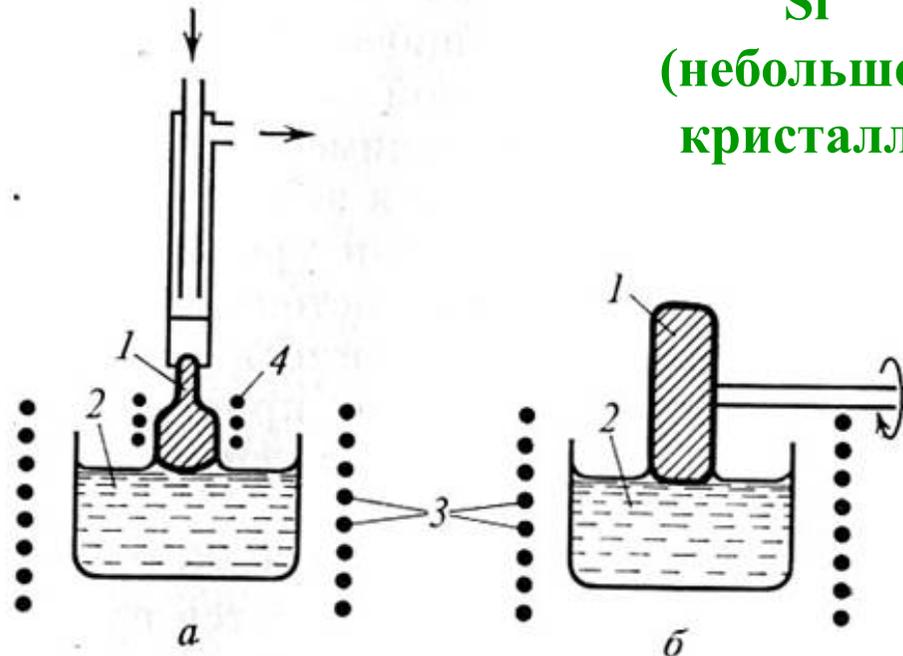
Промышленные кристаллы

Р и с. 194

Схемы аппаратов для выращивания монокристаллов в форме стержней (а) и дисков (б) методом Чохральского

1 — растущий кристалл,
2 — расплав,
3 — нагреватель,
4 — дополнительный нагреватель.

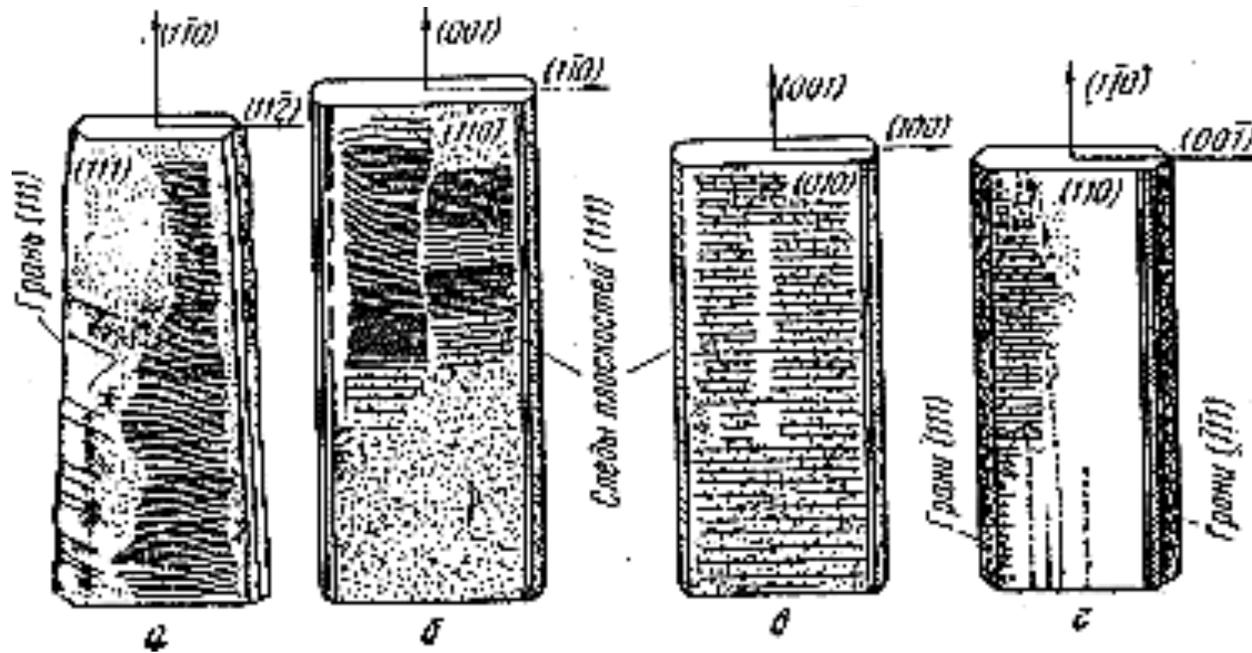
Стрелками показан поток воды или холодного газа и вращение кристалла



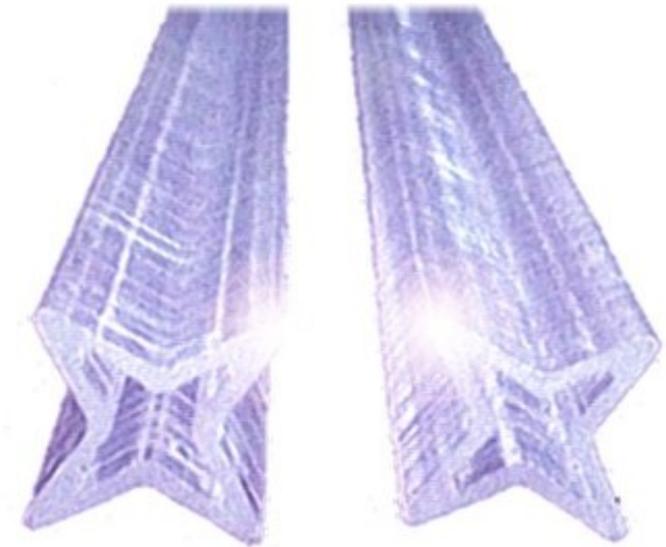
Р и с. 196
Монокристалл кремния, выращенный методом Чохральского

Метод Чохральского – один из наиболее популярных методов получения монокристаллов полупроводников (и других фаз).

Метод Степанова



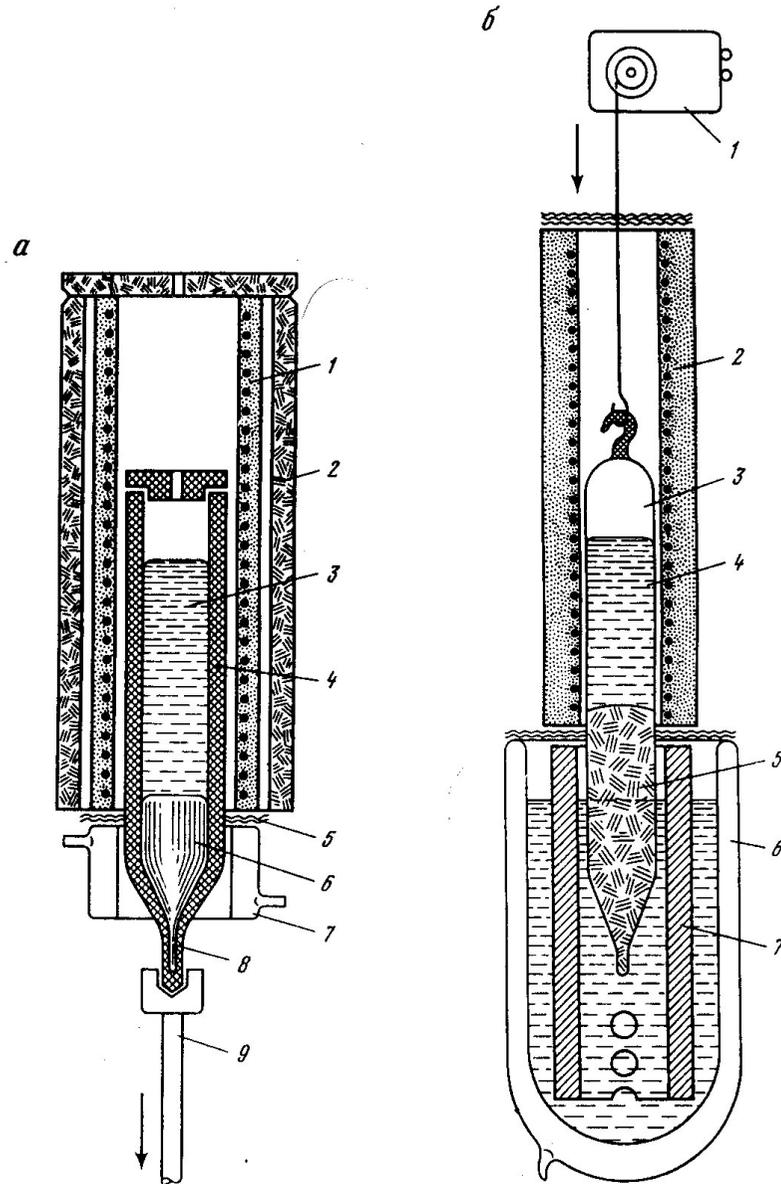
Ge, Si, ...



Сапфир, ...

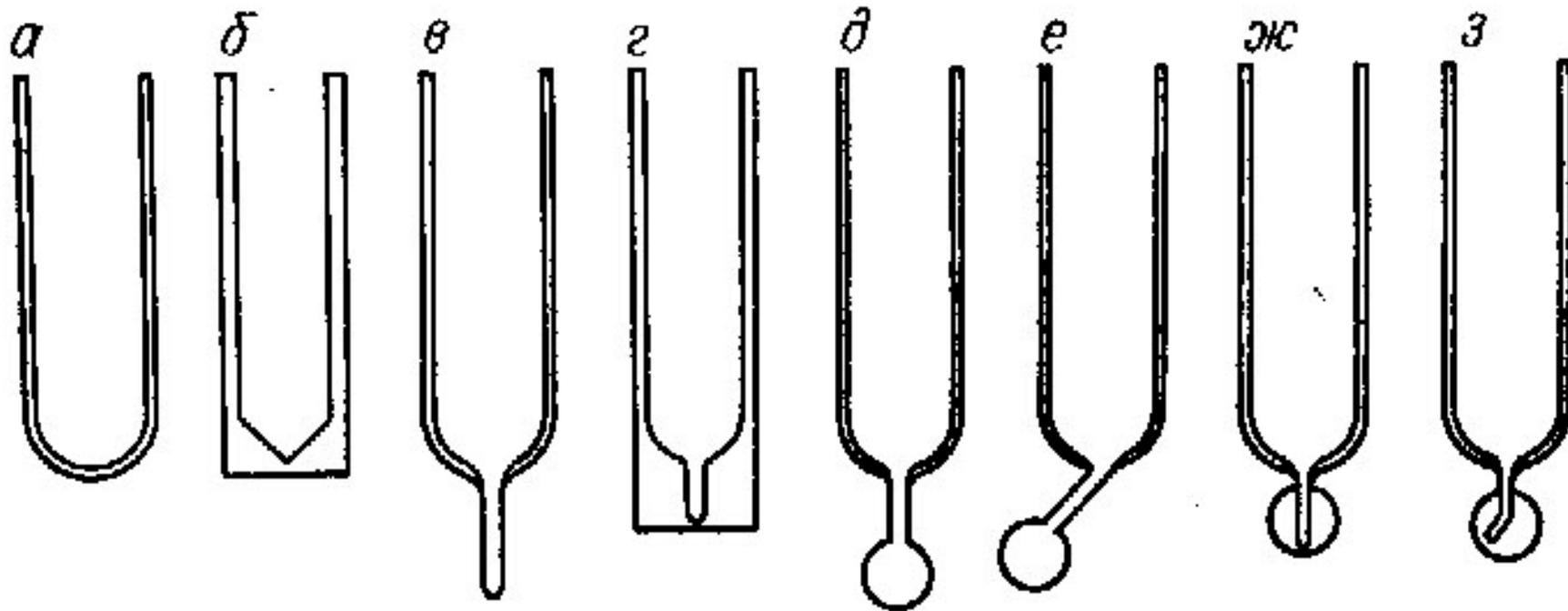
★ выращивание профилированных кристаллов

Метод Бриджмена



Высокотемпературный (а) и низкотемпературный (б) варианты: а: 1 - печь; 2 - теплоизоляция; 3 - расплав; 4 - контейнер; 5 - теплоизоляционная прокладка; 6 - растущий кристалл; 7 - холодильник; 8 - затравочный "носик"; 9 - перемещающийся шток; б: 1 - двигатель с редуктором и барабаном; 2 - печь; 3 - ампула; 4 - расплав; 5 - растущий кристалл; 6 - сосуд Дьюара с охладителем; 7 - металлический блок

«Отбор зародышей»

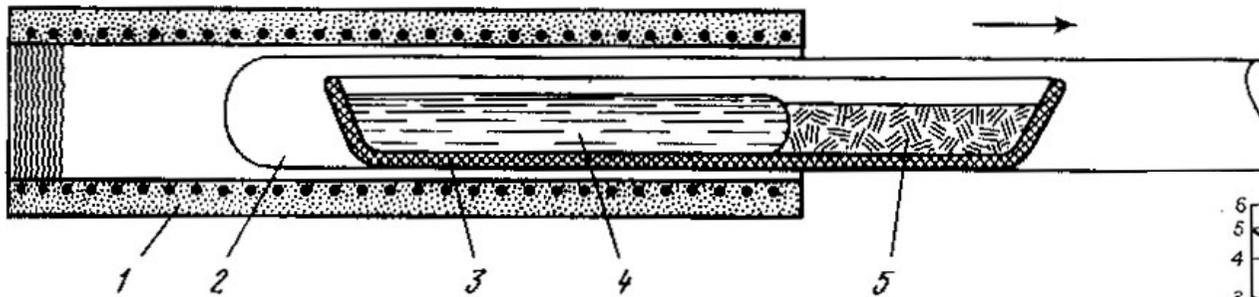


а. - дно закруглено; б - конус; в - капилляр; г - капилляр или углубление небольшого диаметра в дне контейнера; д - отбор зародыша посредством сужения поперечного сечения; е - отбор зародышей посредством сужения поперечного сечения для кристаллов, которые при отборе предпочитают определенную ориентировку; ж — отбор зародыша в капилляре, который входит внутрь первичного кристаллизационного сосуда (равномерные Т-условия); з - как “ж”, с косым капилляром, соответственно

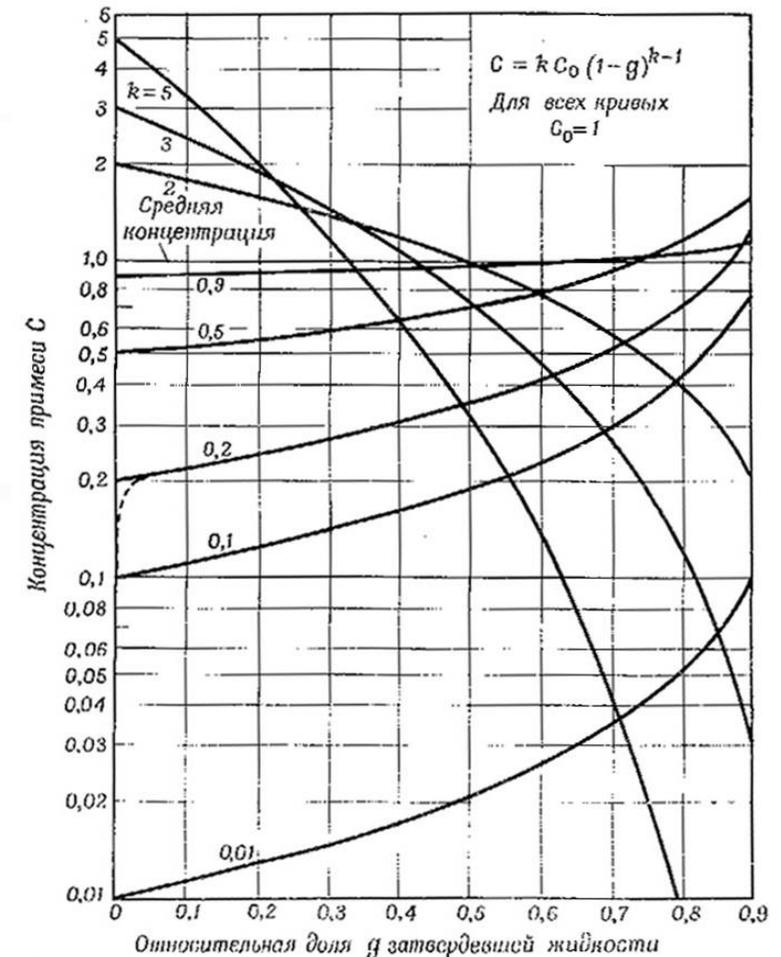
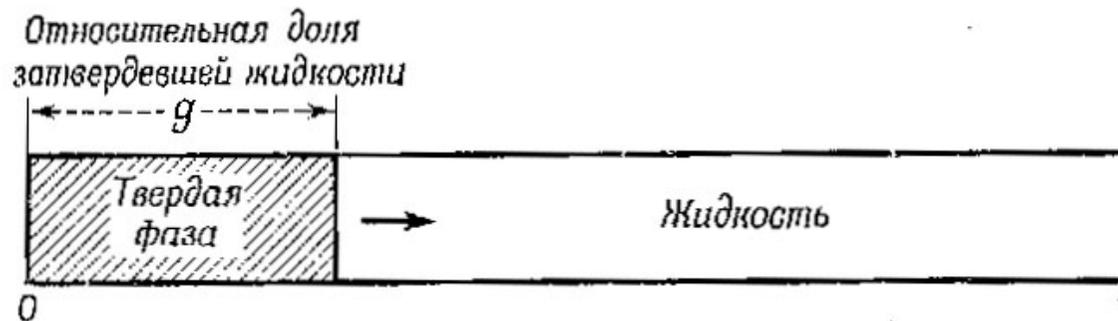
Пьезоэлектрики (Бриджмен)



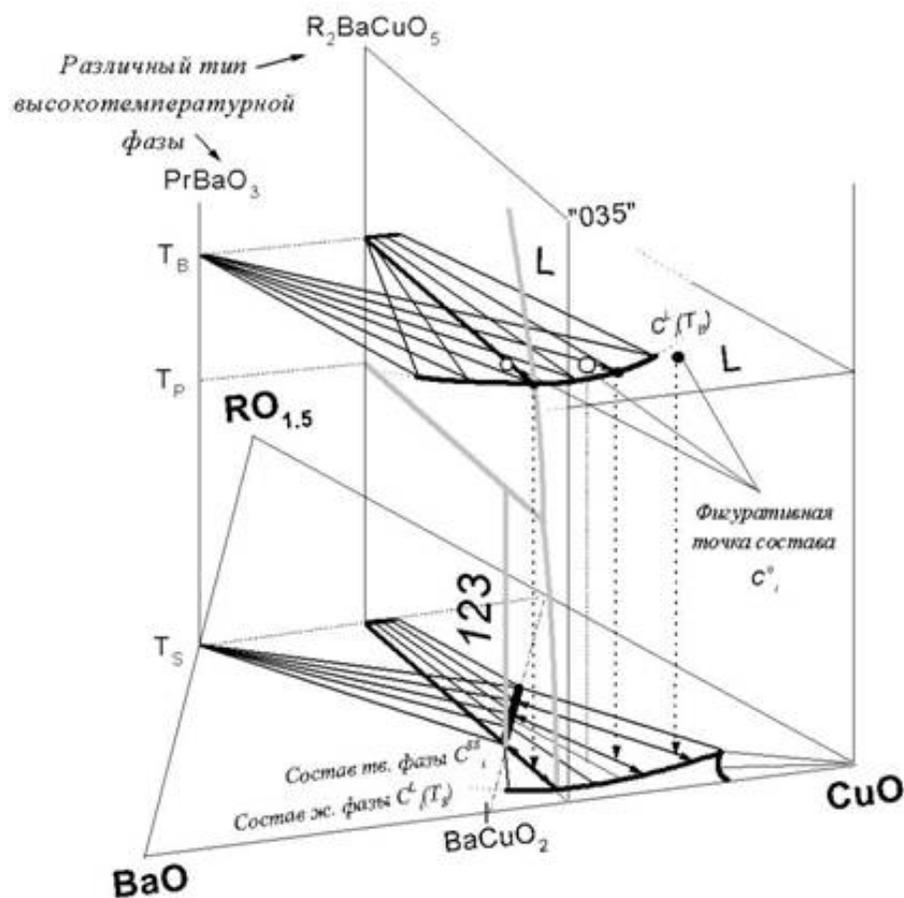
Горизонтальная направленная кристаллизация



- 1 - печь;
- 2 — контейнер;
- 3 - лодочка;
- 4 - расплав;
- 5 — растущий кристалл



Связь с фазовой диаграммой

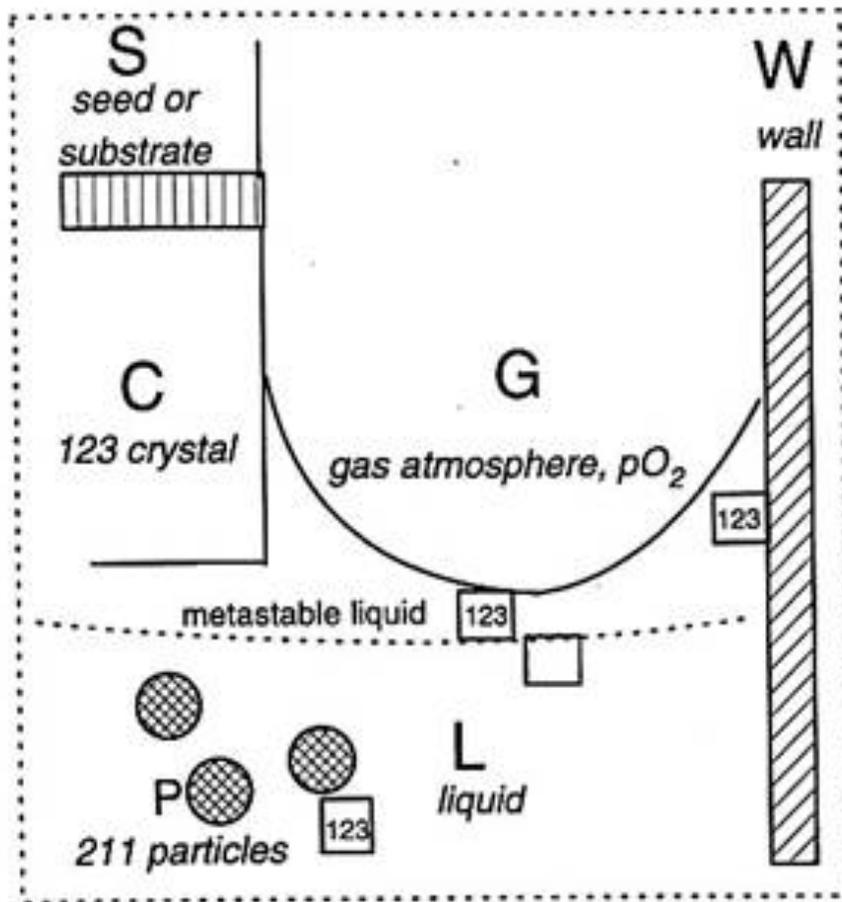


Раствор,
Расплав,
Раствор в расплаве...

Правило фаз Гиббса

- двухфазная область $S+L (+O_2\dots)$,
- $T=\text{const}$, $pO_2=\text{const}$
- $C=K-\Phi+2-\alpha \Rightarrow C_i(S) = f(C_i(L))$
- Соотношение коэффициентов диффузии компонентов может предопределять «поворот» коннод. При близости коэффициентов фазовая диаграмма позволяет хорошо предсказать продукты и условия кристаллизации.

Сложные системы



Peritectic reaction: $P+L+G = C$

Interfaces:

- C-L** -thermal diffusion of latent heat (1)
-solute diffusion/boundary layer (2)
-interface kinetics (3)
-interface stability of 123 (4)
- C-G** -oxygenation, tetra-ortho transition (5)
- C-S** -lattice misfit, dislocations and polycrystallinity propagation from seed (6)
- C-L-G** -supersaturation redistribution (7)

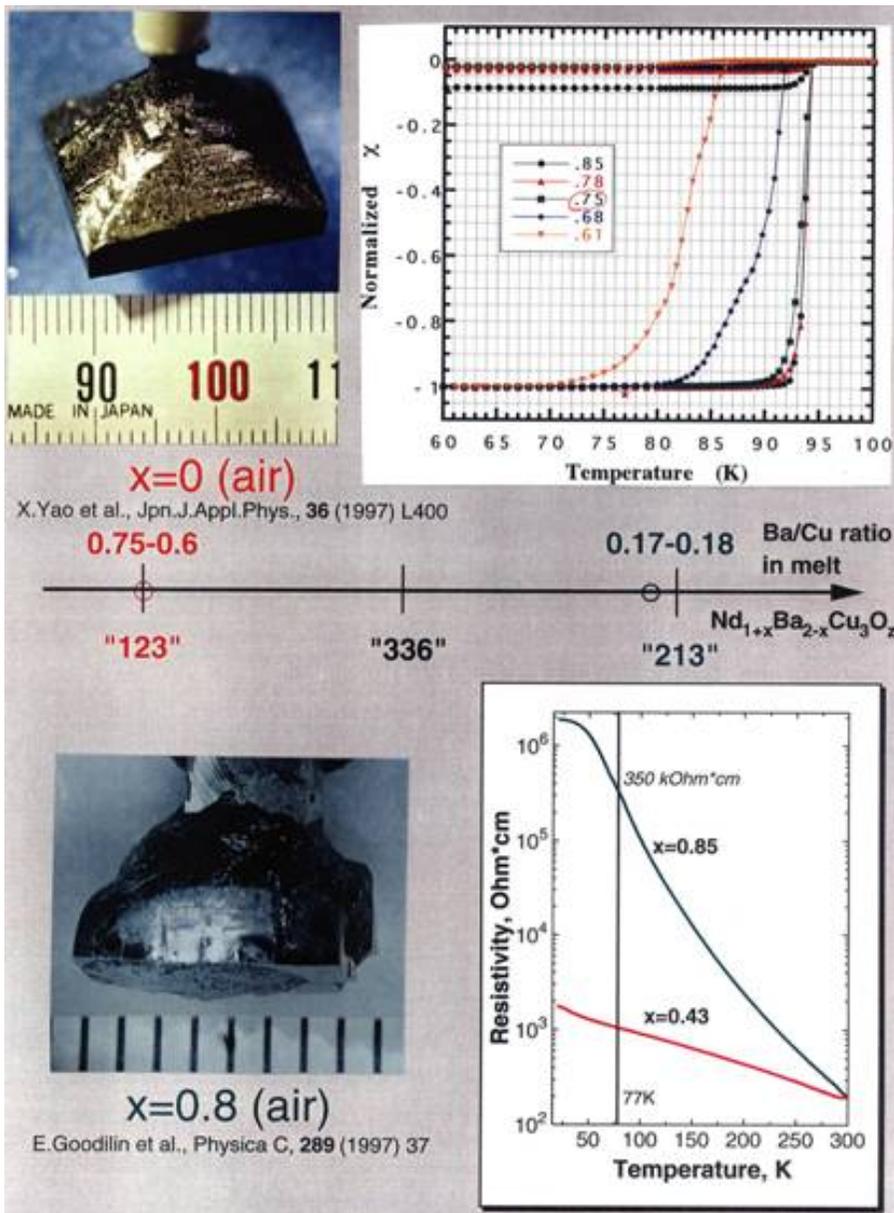
(meniscus)

- C-P** -trapping/pushing phenomena (8)
- L-G** -oxygen absorption (9)
-flotation of solid particles (10)
-heat irradiation (11)
- L-P** -solute diffusion from 211 (12)
-nucleation of 211 (13)
-coarsening of 211 (14)
-nucleation of 123 (15)
- L-W** -contamination from crucible (16)
-creeping of liquid along the wall (17)
-permeability of liquid through the wall (18)
-heterogeneous nucleation on the wall (19)

Transformations/transport:

- | | |
|--|---|
| C | L |
| -solid state (spinodal-like) decomposition of solid solution (Nd123ss) (20)
-thermal expansion (21) | -transport of solute and heat
*by natural convection (22)
*by forced convection (23)
(*by Marangoni convection (24)) |

Свойства Nd123-213



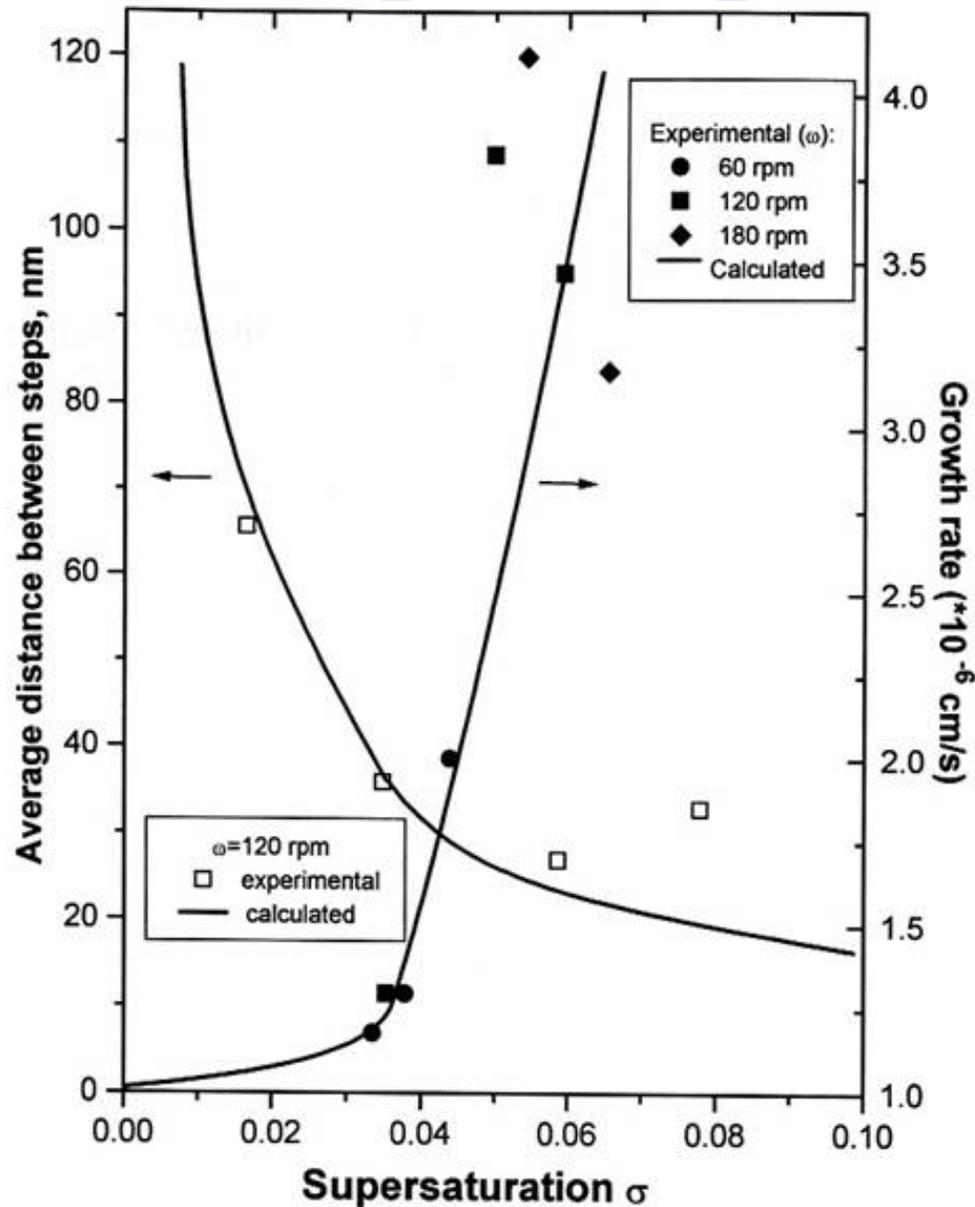
Сверхпроводник $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Рост модифицированным методом Чохральского

Диэлектрик $\text{Nd}_2\text{BaCu}_3\text{O}_{7.3}$

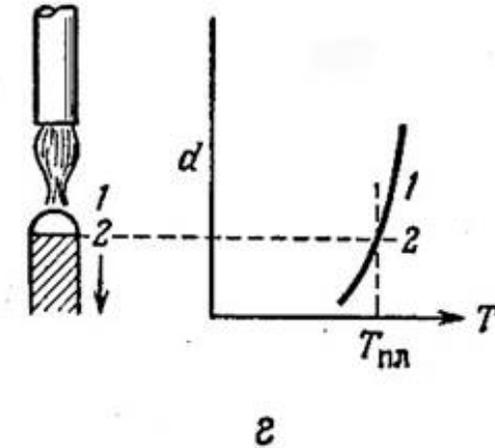
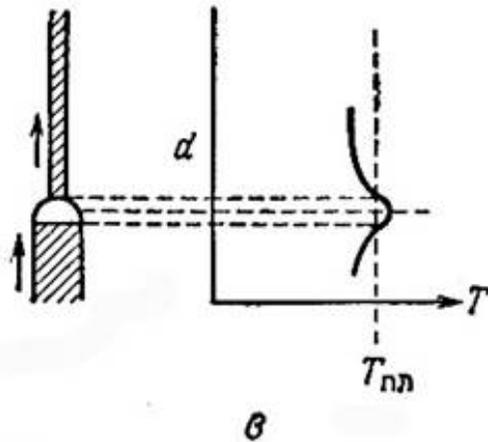
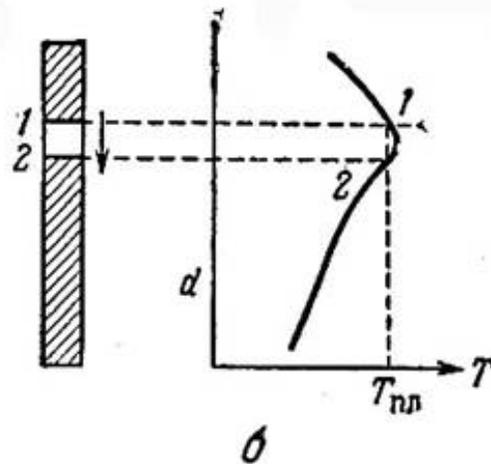
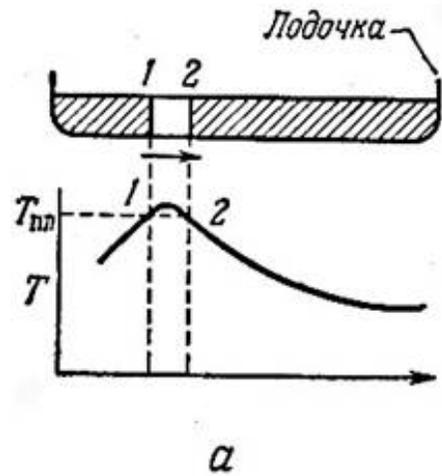
**Пленка + Подложка:
одна и та же система**

Скорость роста (дефекты роста)



- Скорость роста в пределах одного и того же механизма зависит от пересыщения (описывается определенными модельными / приближенными зависимостями)
- Повышение пересыщения может привести к смене механизма

Методы роста (неконсервативные)



 Твердая фаза

 Жидкость

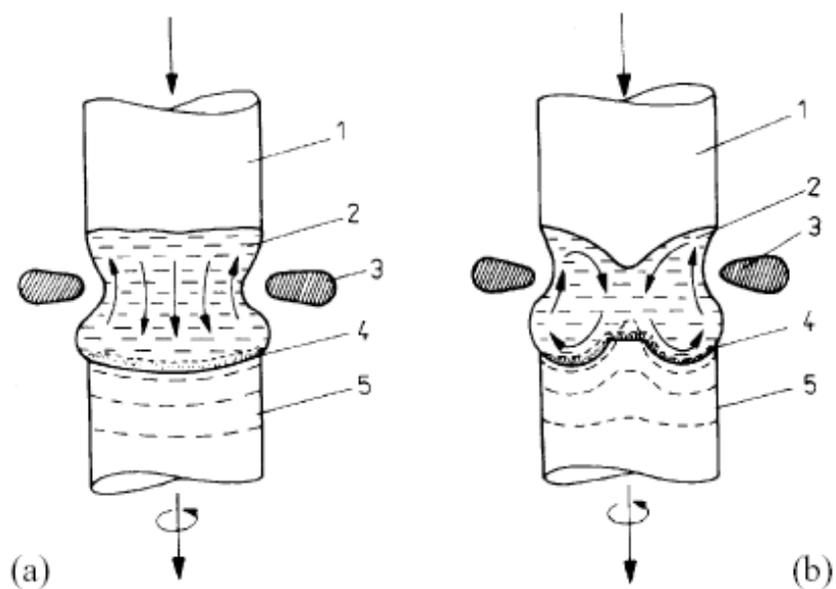
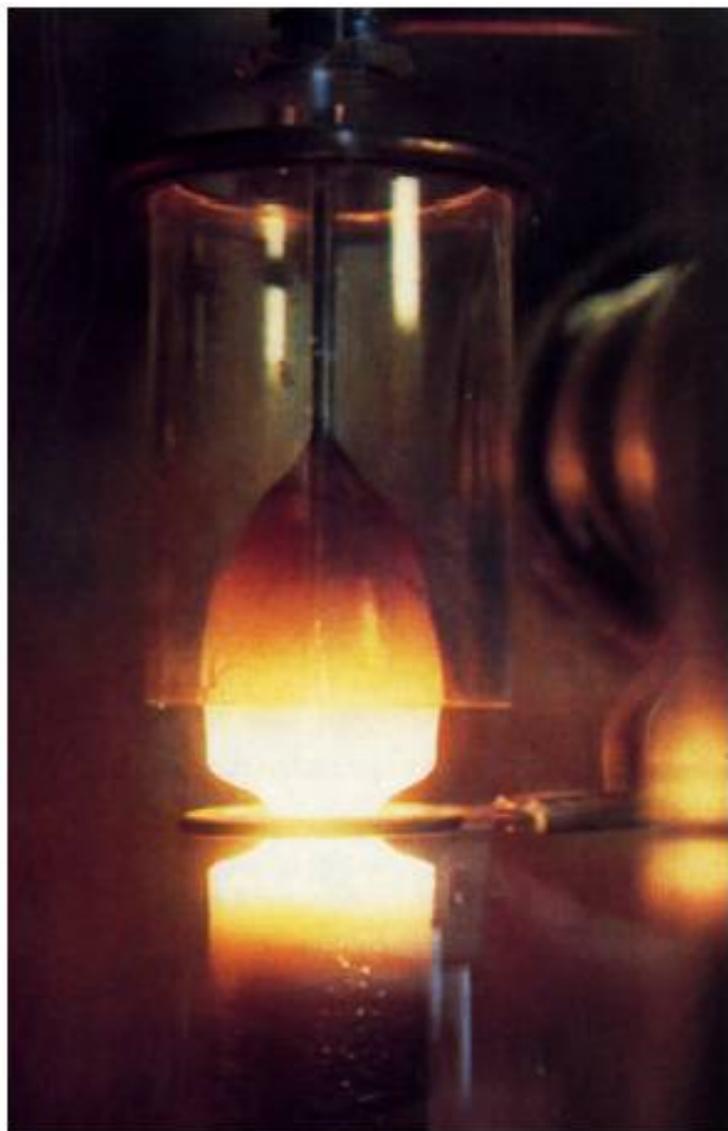
А. – зонная плавка (Пфани)
Б. – плавающая зона
 (многократная очистка, СВЧ, эл.лучевой, лазерный нагрев, перешеек удерживается поверхностным натяжением расплава!)

В. – пьедестальный рост
Г. – метод Вернейля ($\text{H}_2\text{-O}_2$ пламя 2500°C , плазма, дуга: рубины, шпинели, проблема: трудность оптимизации, высокие градиенты)

-Бестигельные методы: отсутствие загрязнений.
-Получение наиболее тугоплавких соединений.

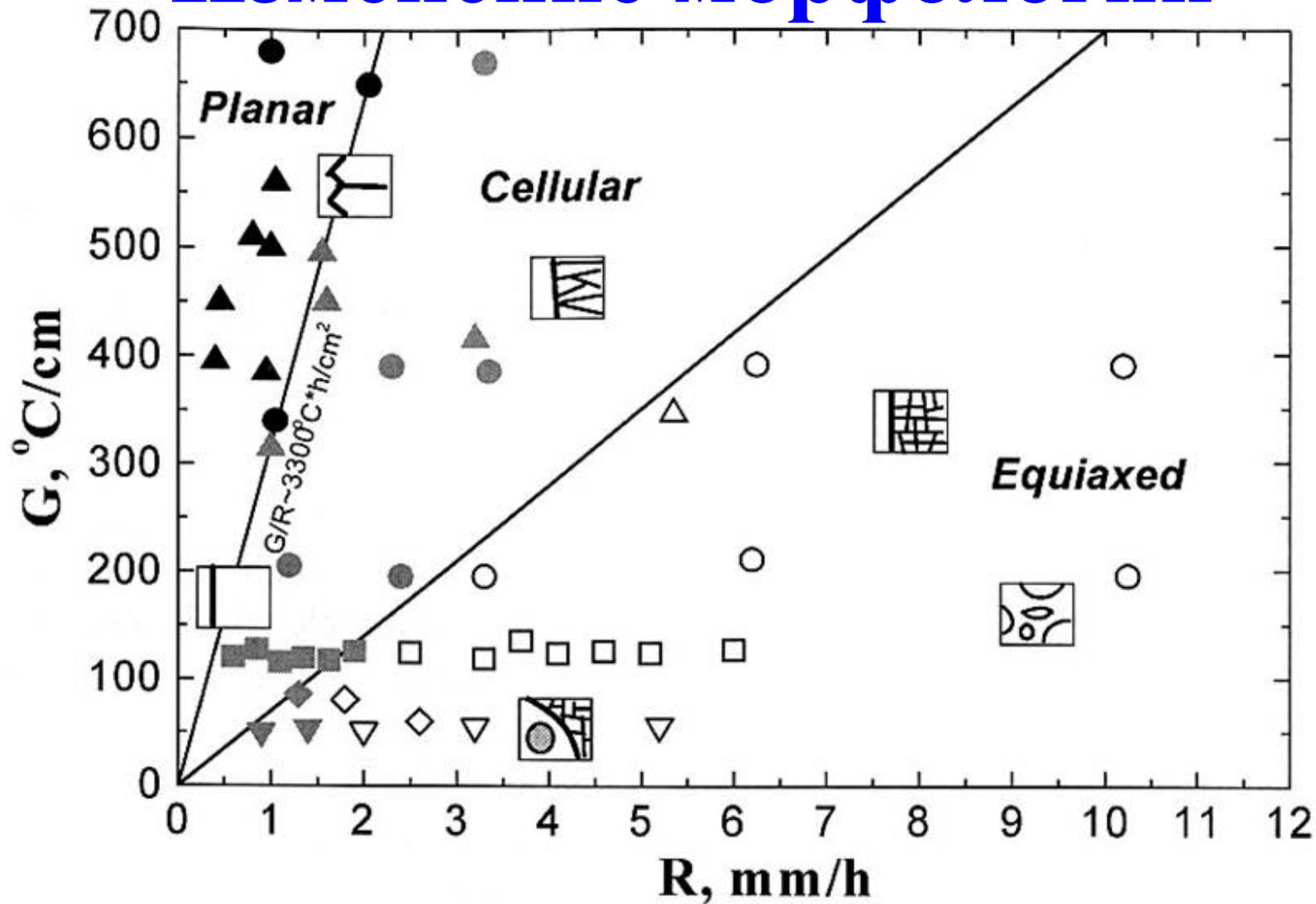
Ф и г. 2.6. Неконсервативные процессы выращивания кристаллов.

Кристаллы кремния (плавающая зона)



Convection scheme and phase boundaries (a) for low and (b) for higher pull rates. 1 feed rod, 2 molten zone, 3 inductor, 4 limiting diffusion layer, 5 crystal rod with isotherms.

Изменение морфологии



Кристаллизация Y123 ВТСП фазы методом зонной плавки

Градиент температуры

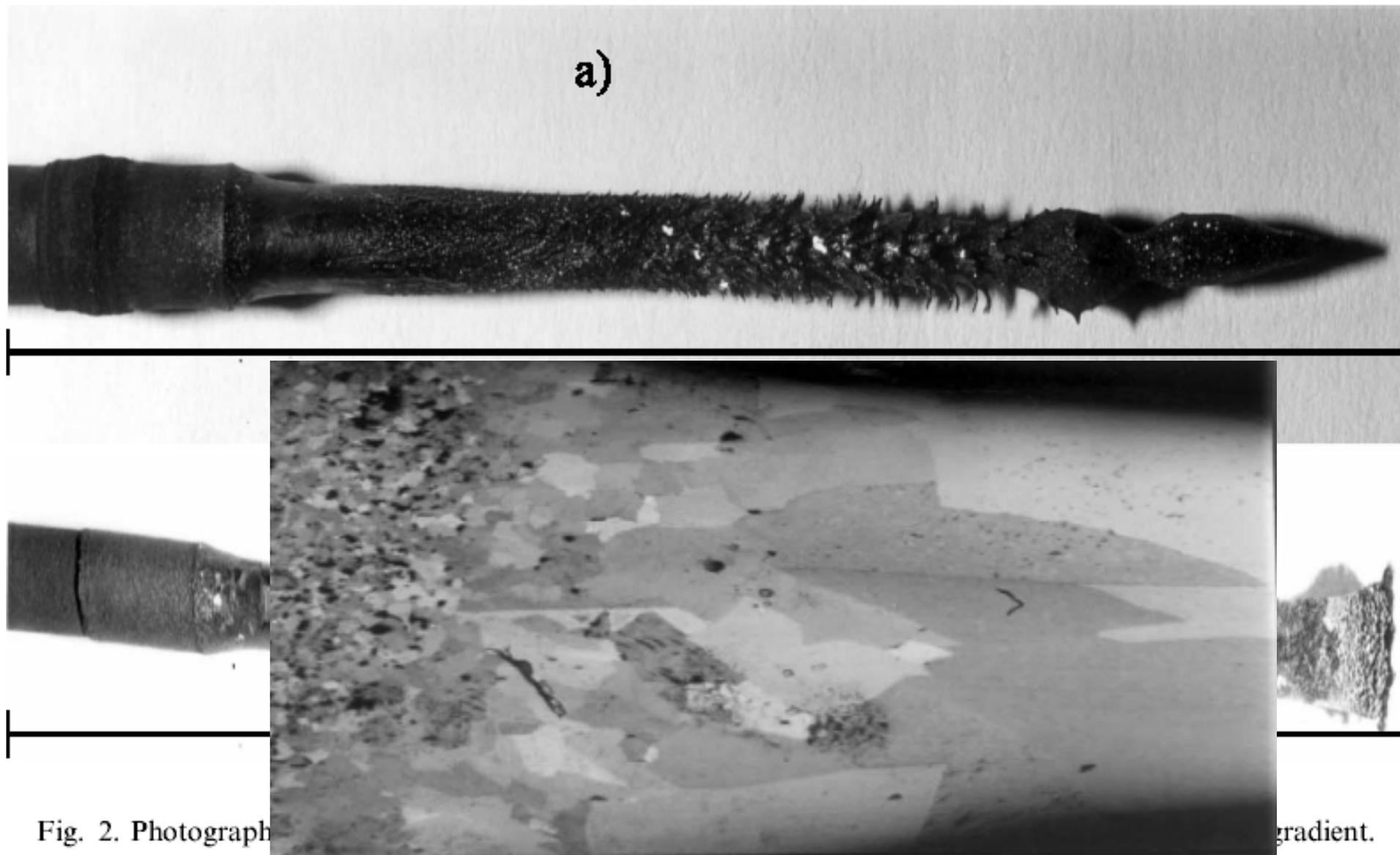
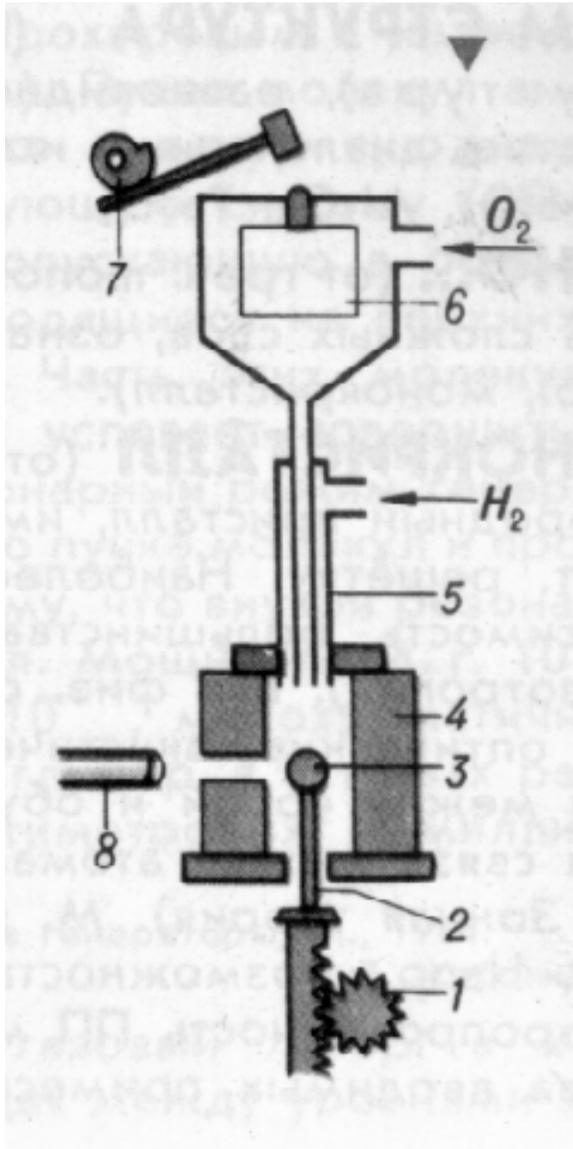


Fig. 2. Photograph

gradient.

Метод Вернейля

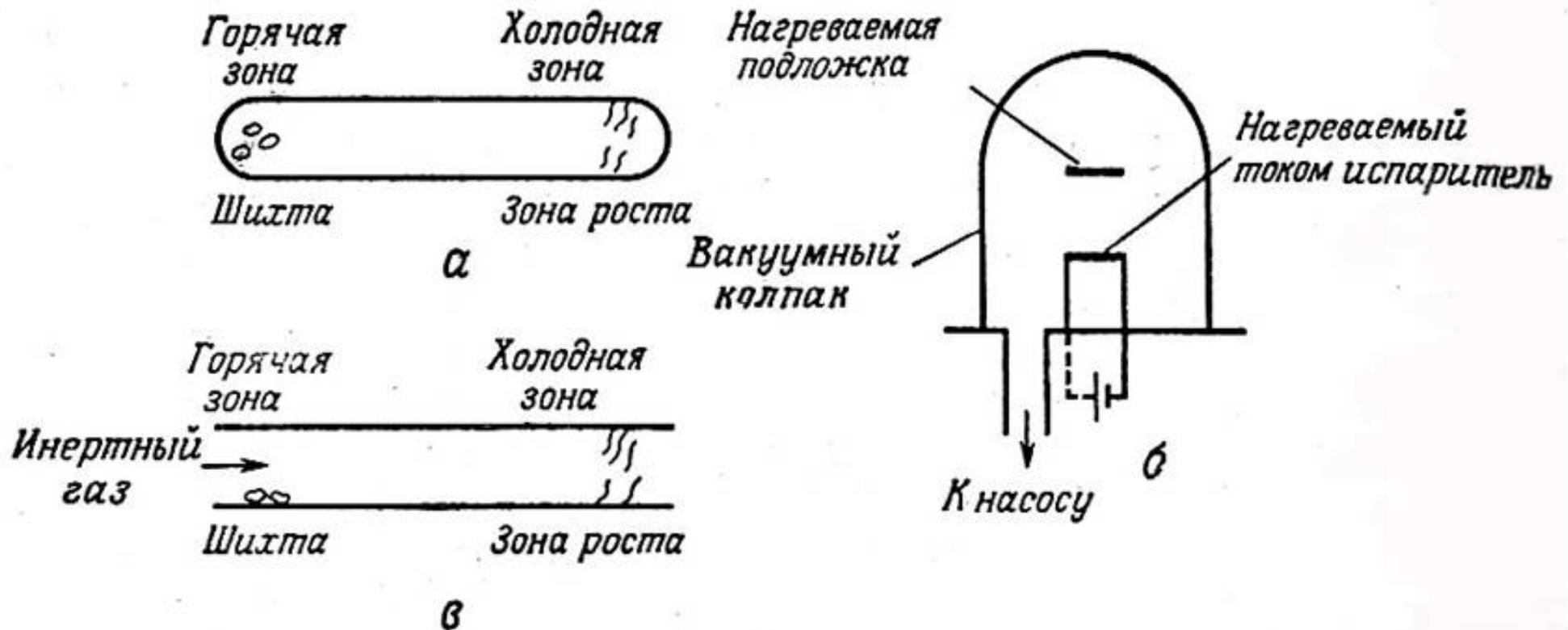


- 1 - механизм опускания кристалла,
- 2 - кристаллодержатель,
- 3 - растущий кристалл
- 4 - муфель, 5 - горелка, 6 - бункер,
- 7 - механизм встряхивания,
- 8 - катетометр.

Рубины (Вернейл)



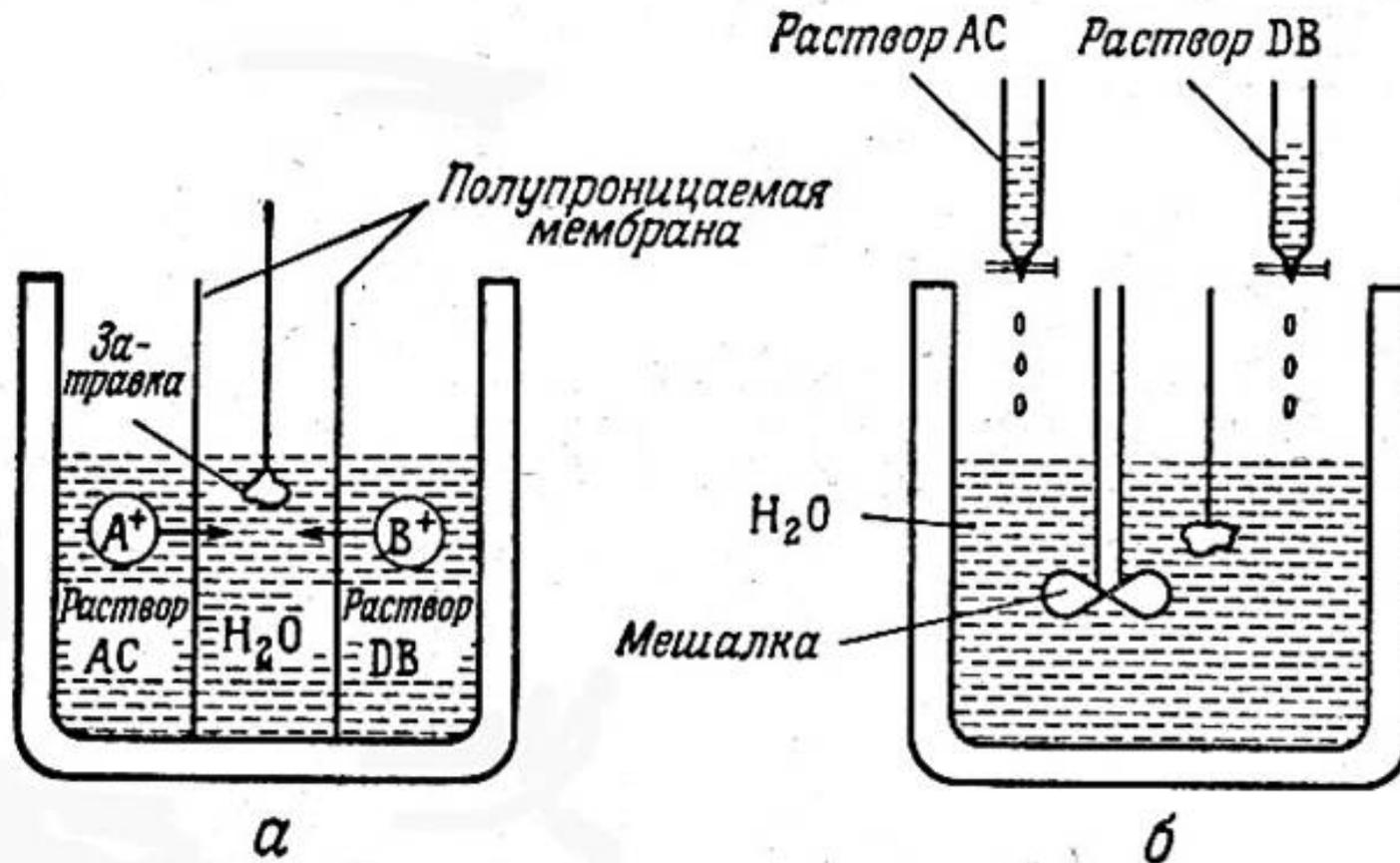
Испарение-конденсация



Фиг. 6.1. Выращивание методом сублимации и конденсации.
а — метод замкнутой системы; б — вакуумное испарение; в — метод проточной системы.

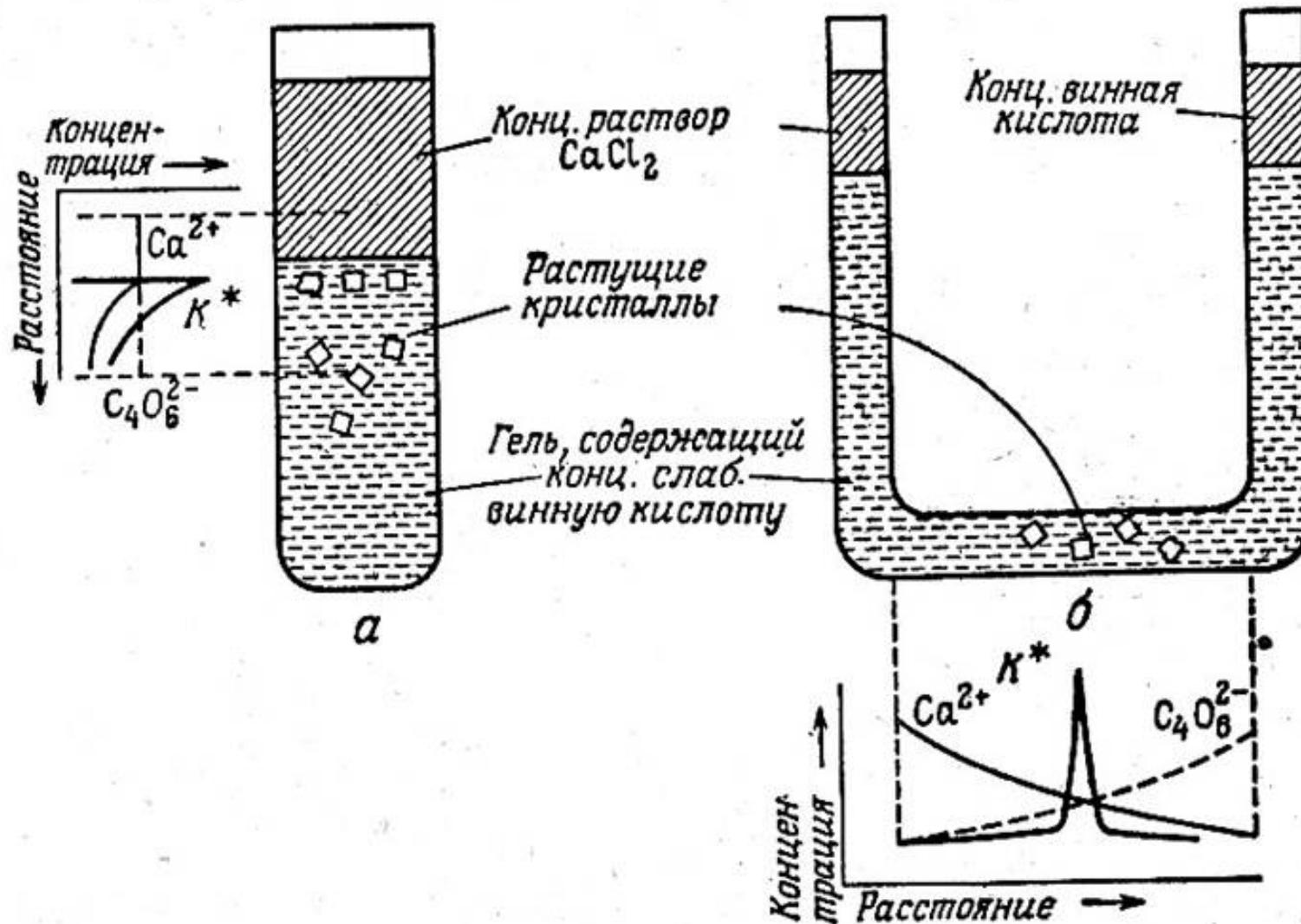
-метод объемной паровой фазы,
-газотранспортные реакции (+галогенидная очистка тугоплавких веществ – Cr, Ti, Hf, V, Nb...)

Рост при химических реакциях



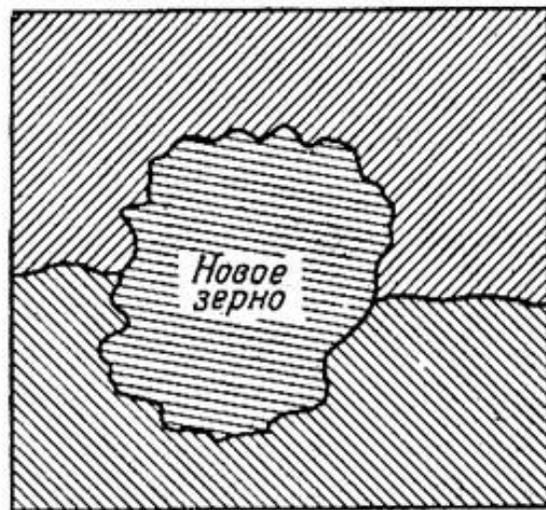
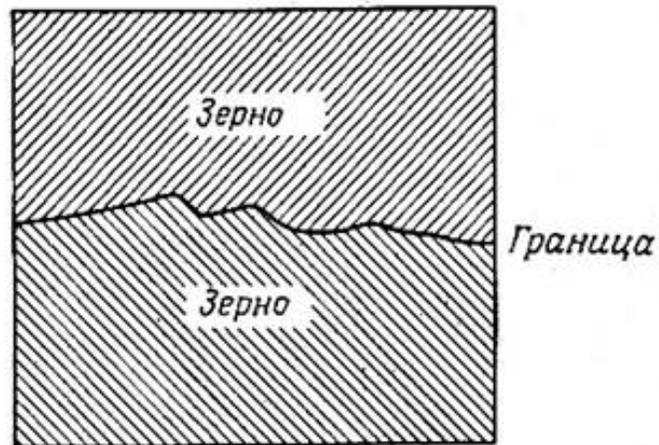
Ф и г. 7.6. Выращивание кристаллов посредством химических реакций.

Рост в гелях

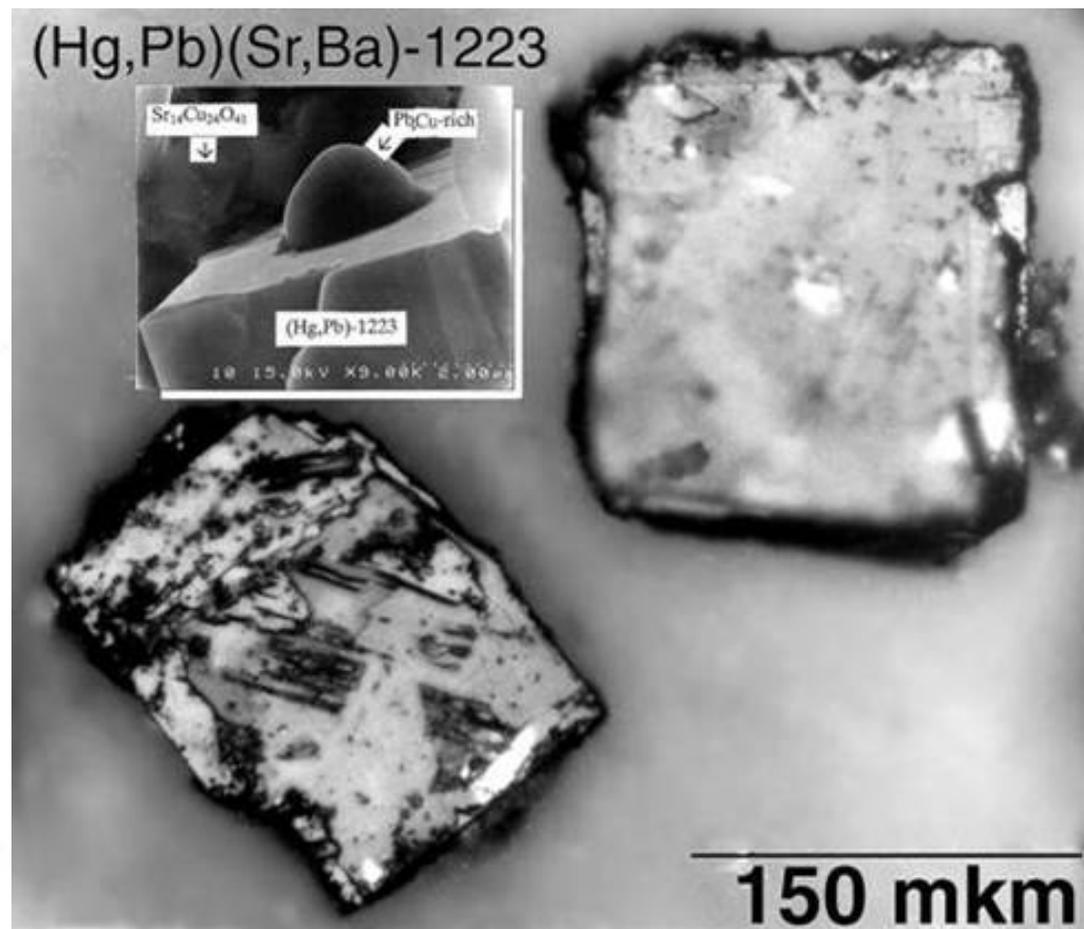


Ф и г. 7.7. Выращивание кристаллов в геле.

Аномальный рост зерен



Фиг. 4.7. Схема образования зародыша на межзеренной границе.



Получение кристаллов (гигантских кристаллитов) ВТСП на границе раздела (двух разных) фаз (в ампуле, С.Р.Ли и др.)

«Фильтры» ориентации роста зерен

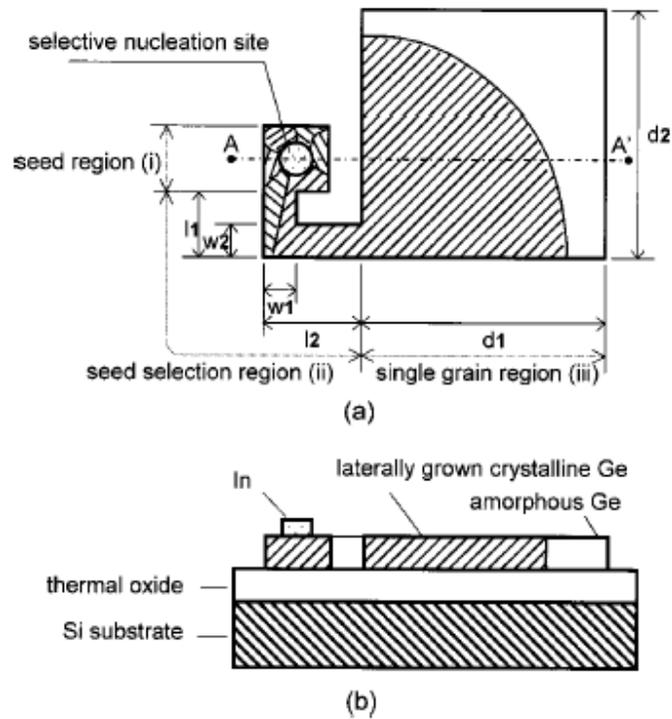


FIG. 1. In (a), plan view schematic of the pattern employed for grain boundary filtration. In (b), cross-sectional view of $A-A'$.

Appl. Phys. Lett., Vol. 77, No. 26, 25 December 2000

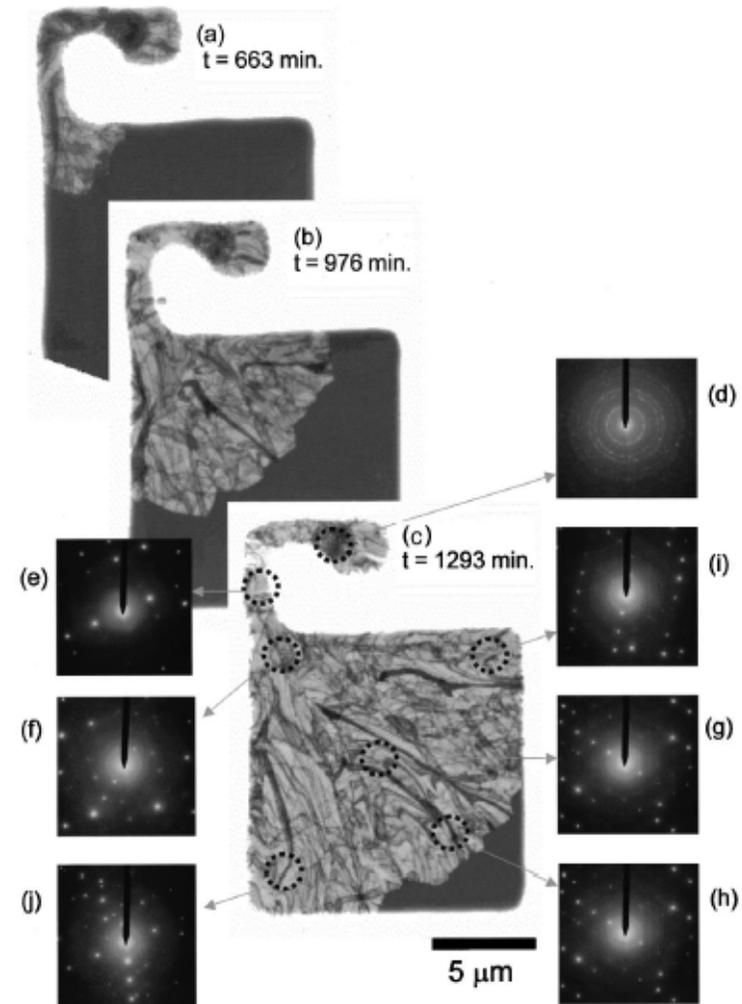


FIG. 3. Plan view transmission electron micrographs and selected area diffracted patterns for partially crystallized films after each 400 °C anneal.

Вискеры («усы»)

Классические примеры:

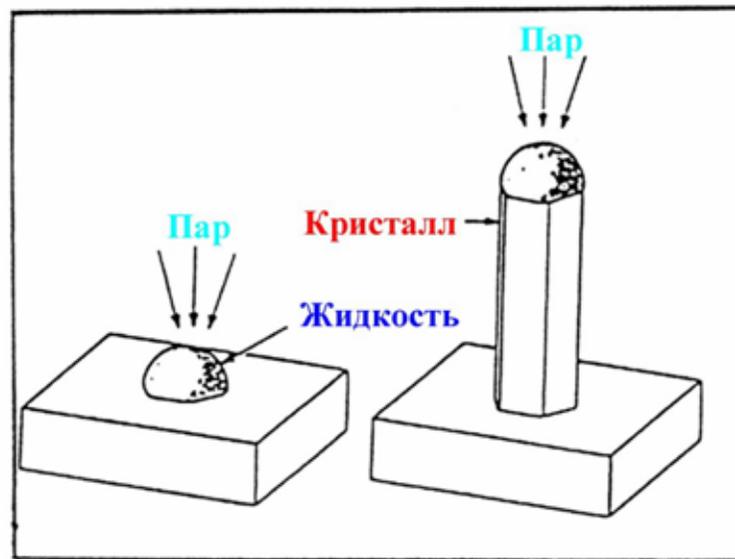
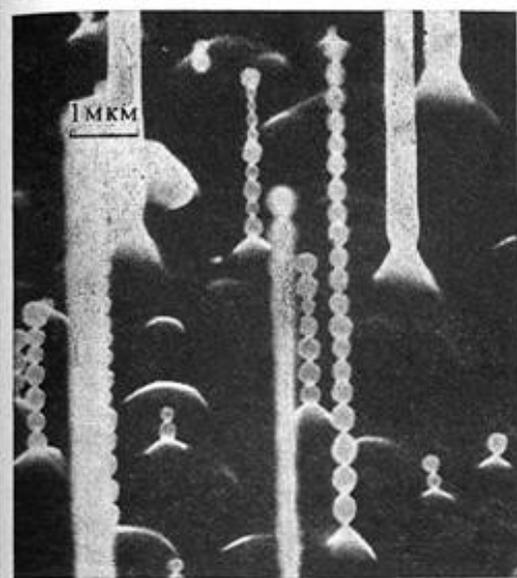
- Металлические бездислокационные нити
- Алмазные усы
- Si / Au

Особые свойства и применение вискеро́в:

- Фундаментальные исследования структуры,
- Исследования механизмов роста,
- Рекордные механические свойства,
- Высокая анизотропия,
- Армирующие волокна,
- Ориентированные / упорядоченные на поверхности системы.

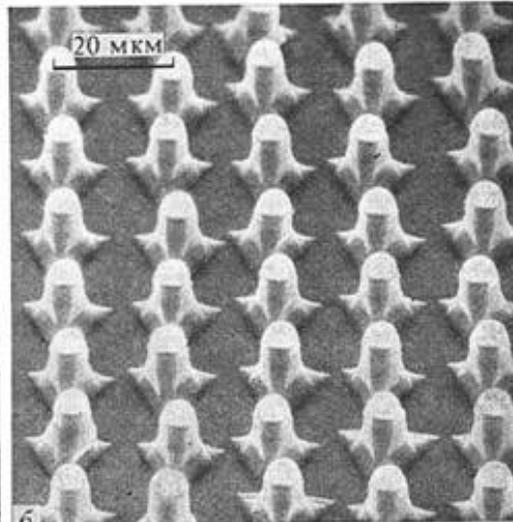
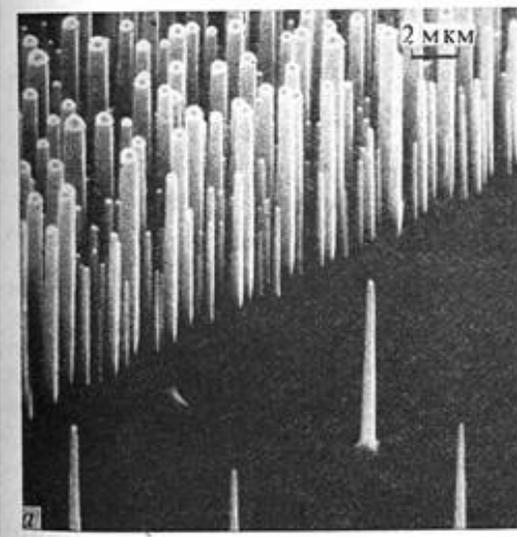


Рост вискеров (Si/Au, ...)



Механизм "Пар-Жидкость-Кристалл":

1. капля должна быть жидкой при данных T и $C_{р.в.}$
2. капля должна смачивать подложку
3. вещество капли не должно в больших концентрациях захватываться кристаллом
4. вещество не должно реагировать с газовой фазой, но должно растворять компоненты для роста кристалла



Иглы для атомно-силовой микроскопии

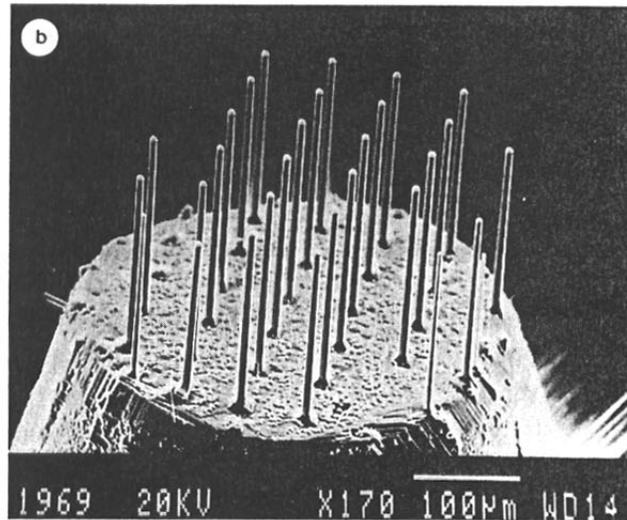
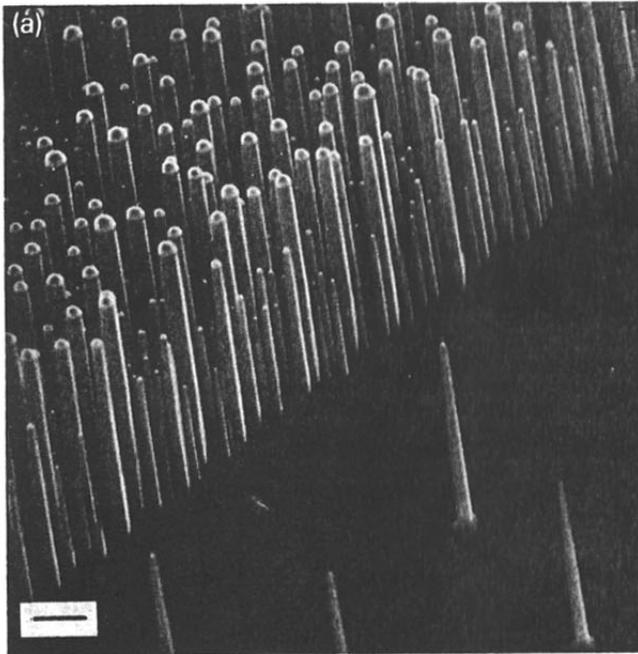


Fig. 1. Silicon whiskers grown by the VLS technique: (a) on a Si(111) wafer; the liquid-forming metal was deposited onto the substrate as a continuous film, the scale bar represents $2 \mu\text{m}$; (b) on a Si(111) rod; the metal was deposited as a regular set of spots by evaporation through a mask; accordingly, a regular array of whiskers was grown.

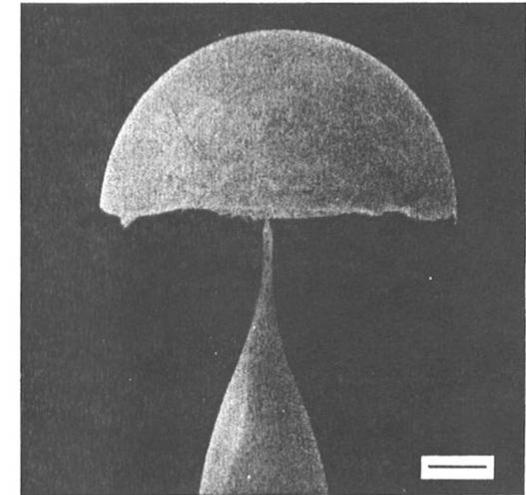


Fig. 2. Solution-etching sharpening: a moment before removal of the Si-Au cap; the scale bar represents $1 \mu\text{m}$.

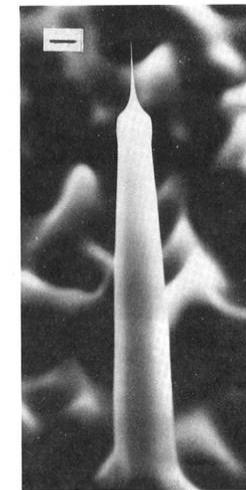


FIG. 9. An ultrasharp Si tip prepared from a [111]-Si whisker grown in a two-stage process then underwent a two-stage sharpening procedure. The scale bar represents $2 \mu\text{m}$.

Фотолиитография + ПЖК

Иглы для атомно-силовой микроскопии

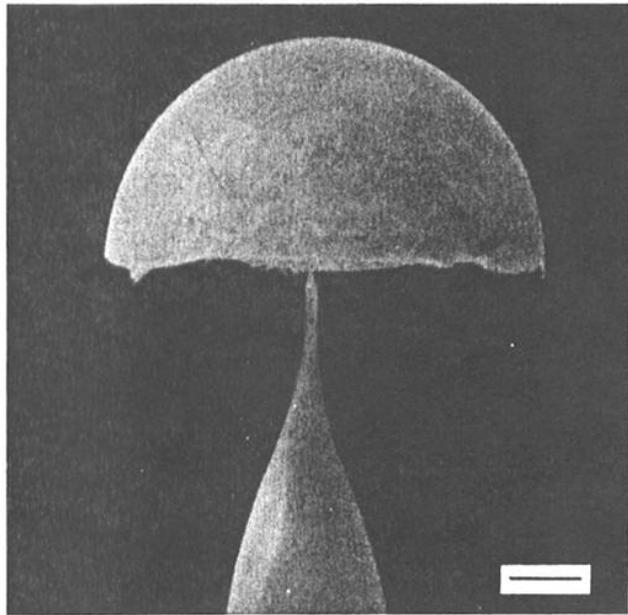
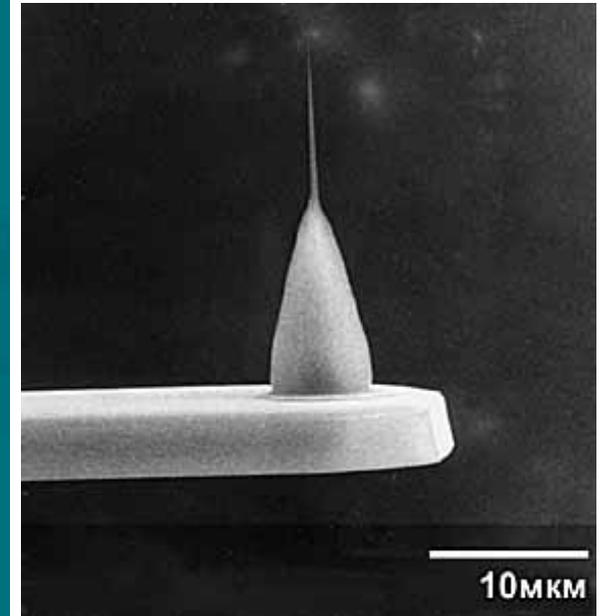
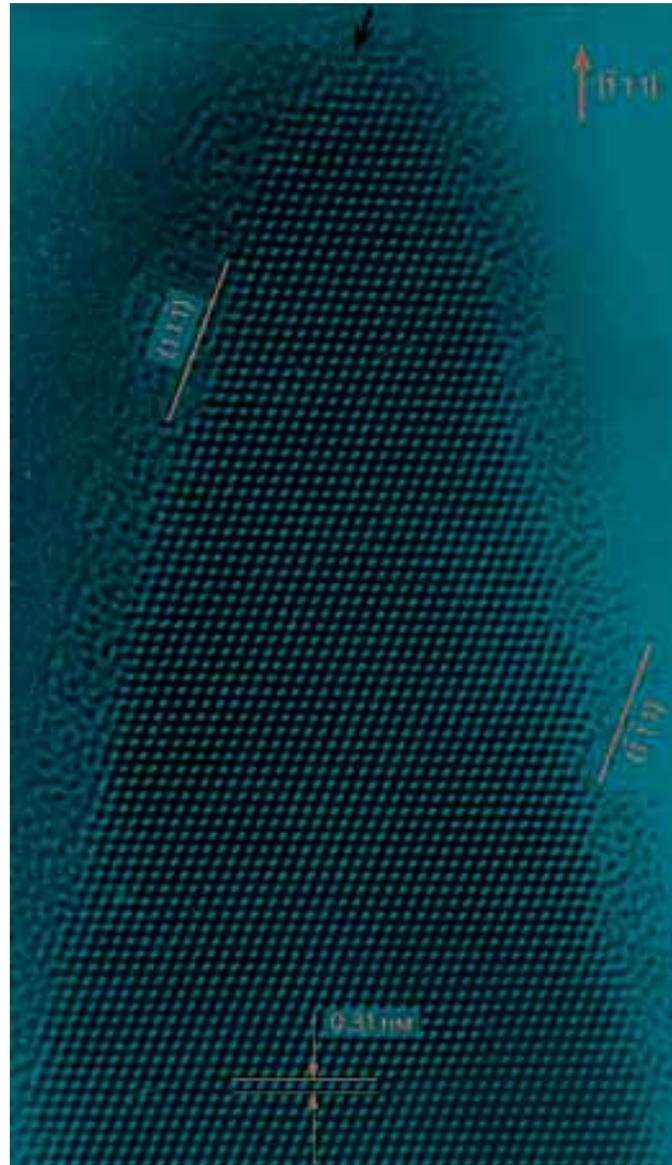
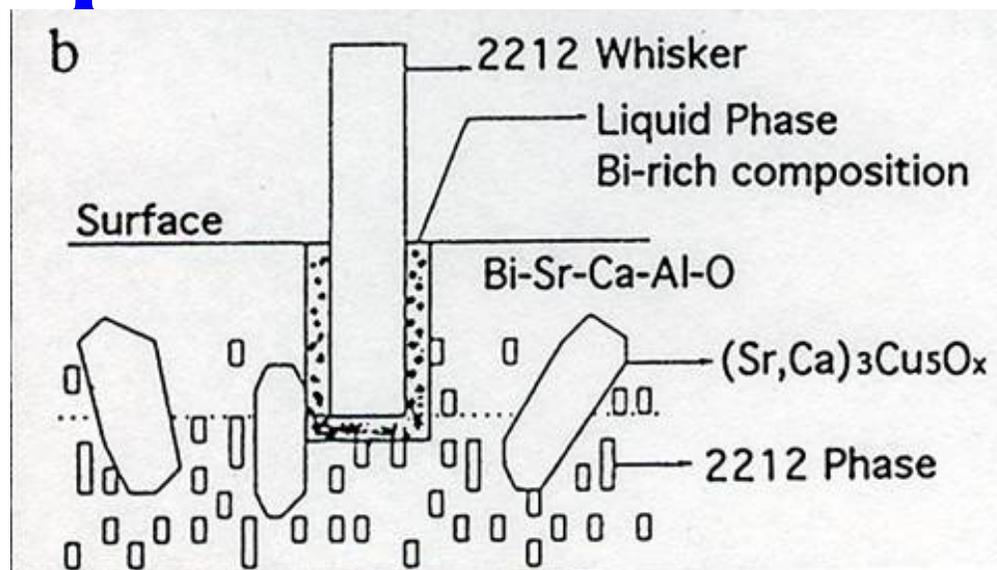
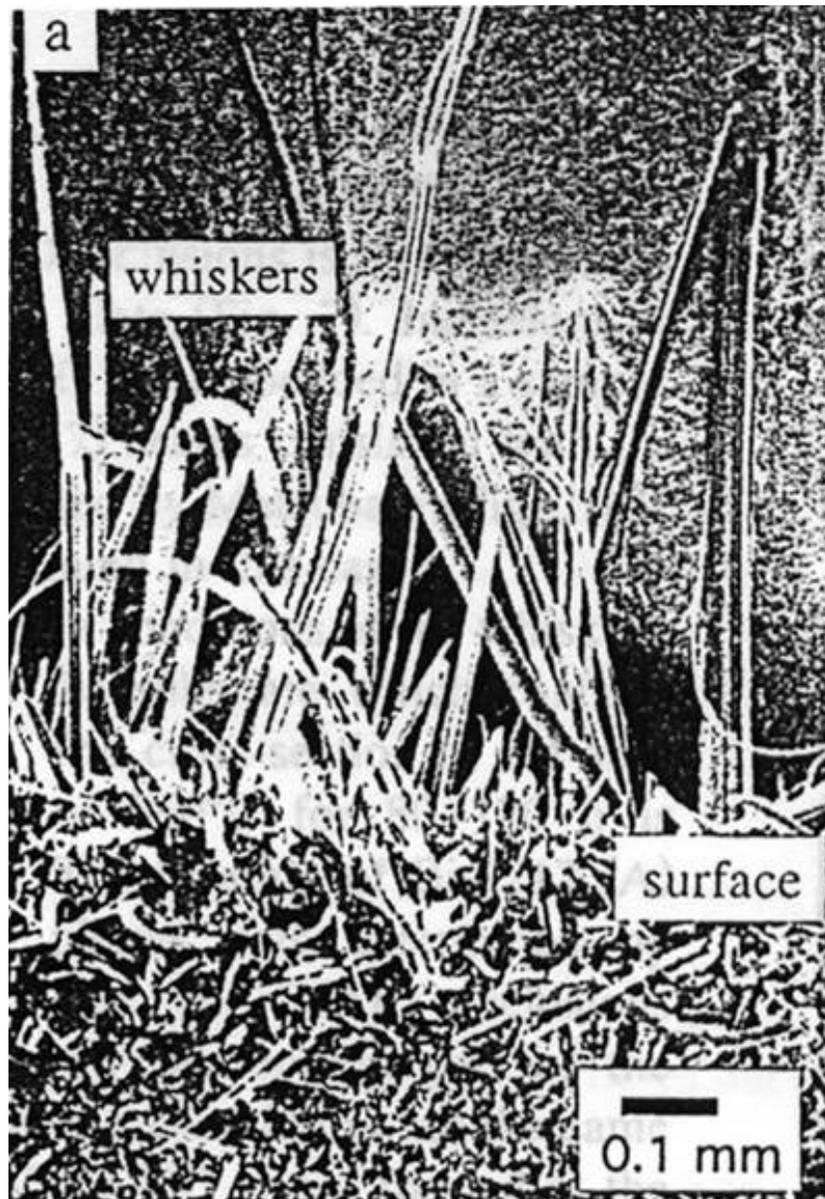


Fig. 2. Solution-etching sharpening: a moment before removal of the Si–Au cap; the scale bar represents 1 μm .

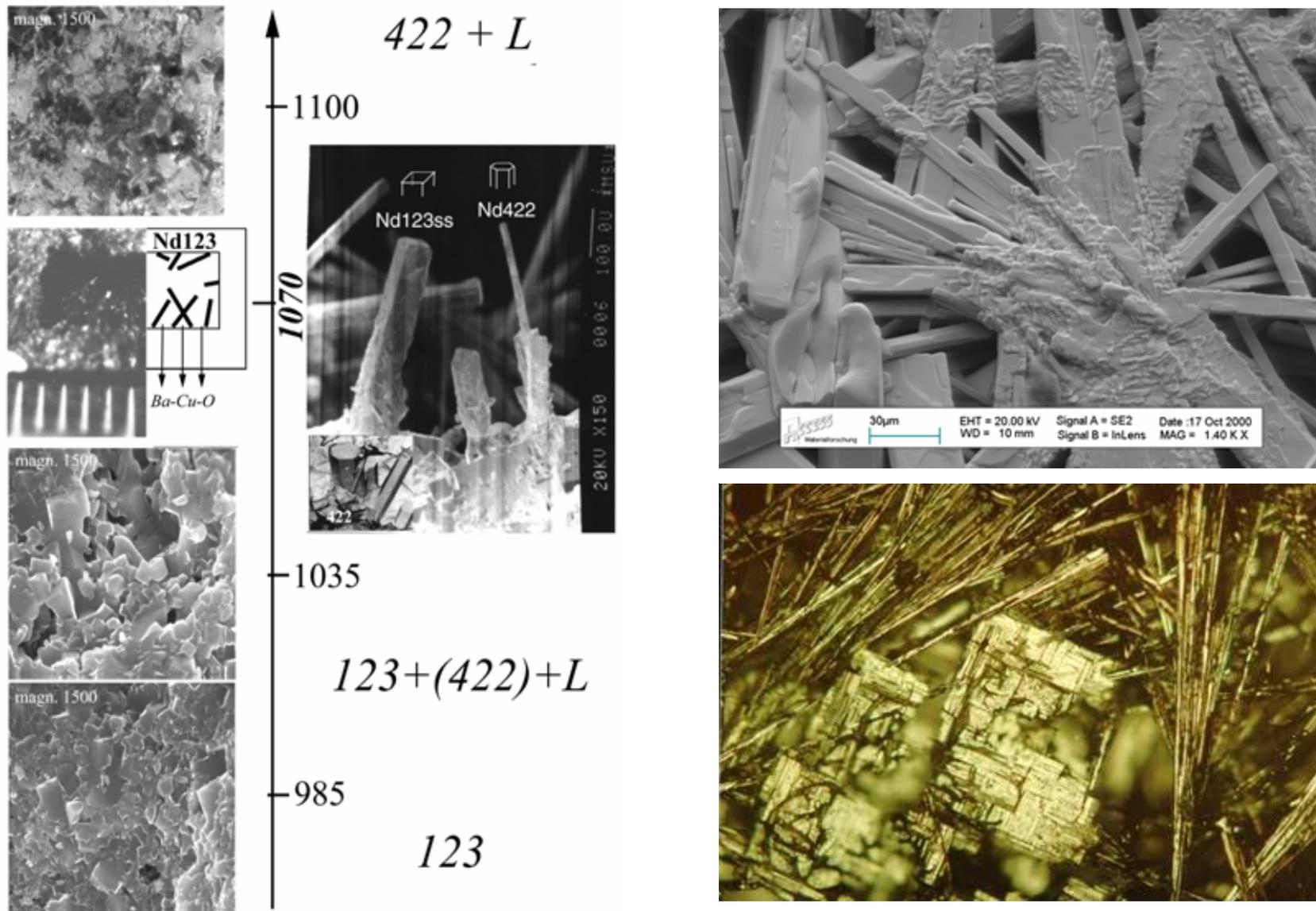


Рост вискеро́в (ВТСП Bi2212)

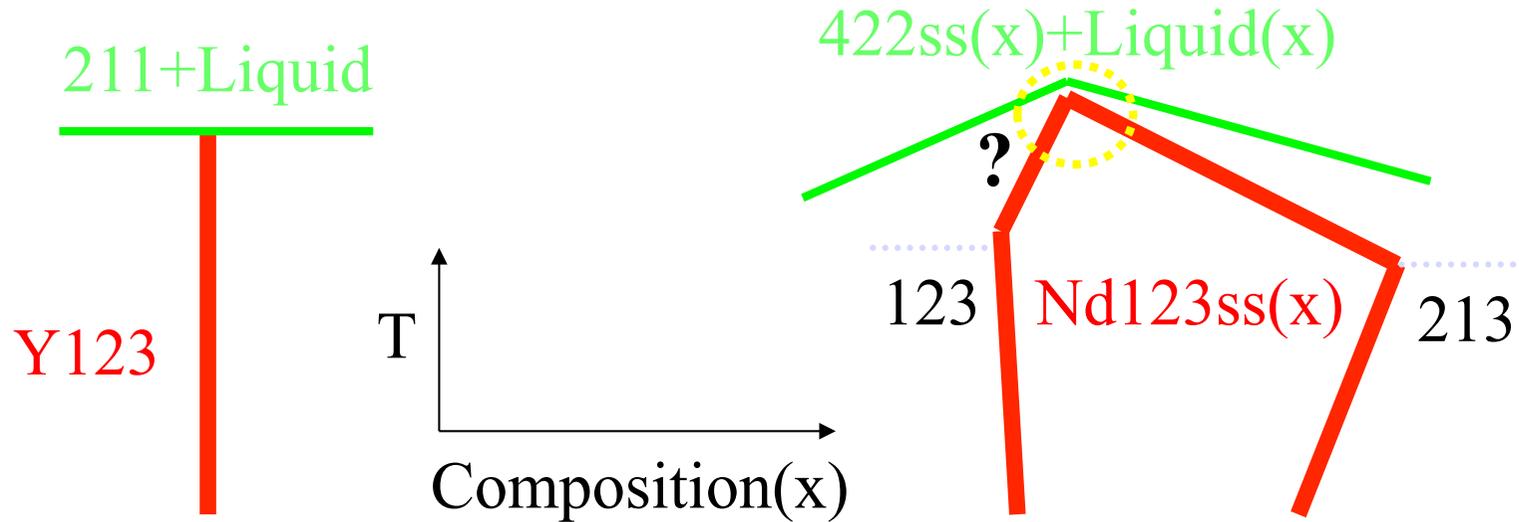


Рост за счет капиллярного потока расплава к основанию растущей иглы

Рост вискеров (ВТСП Nd123)



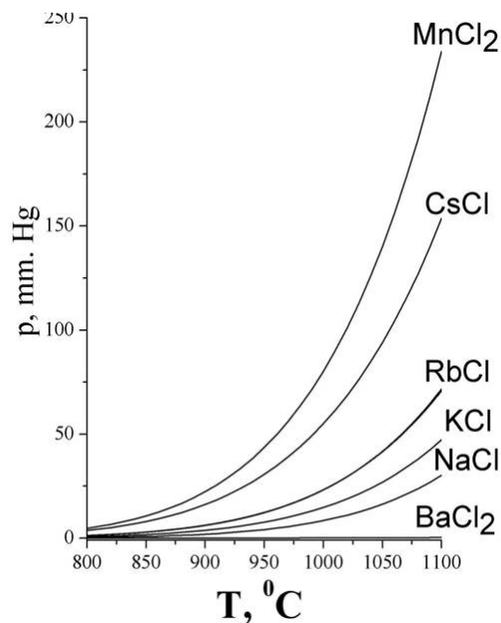
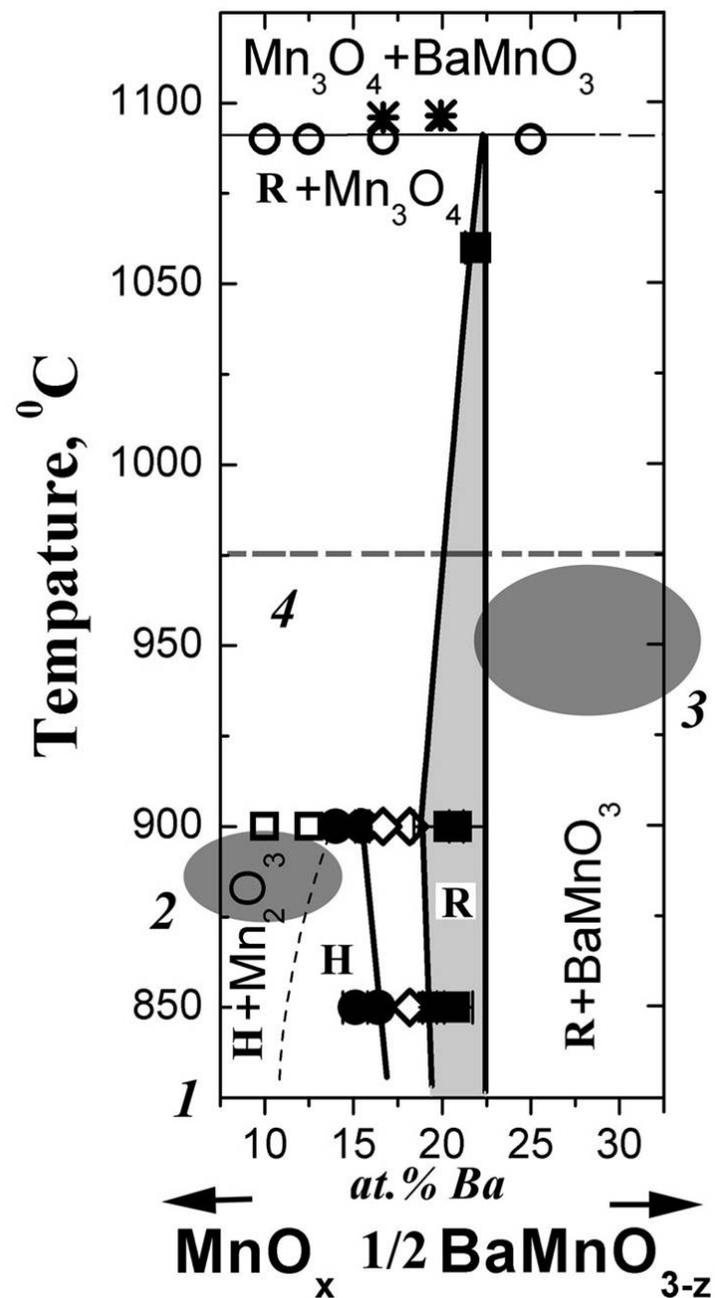
Причины роста вискеров Nd123



“Точечная” фаза Y123

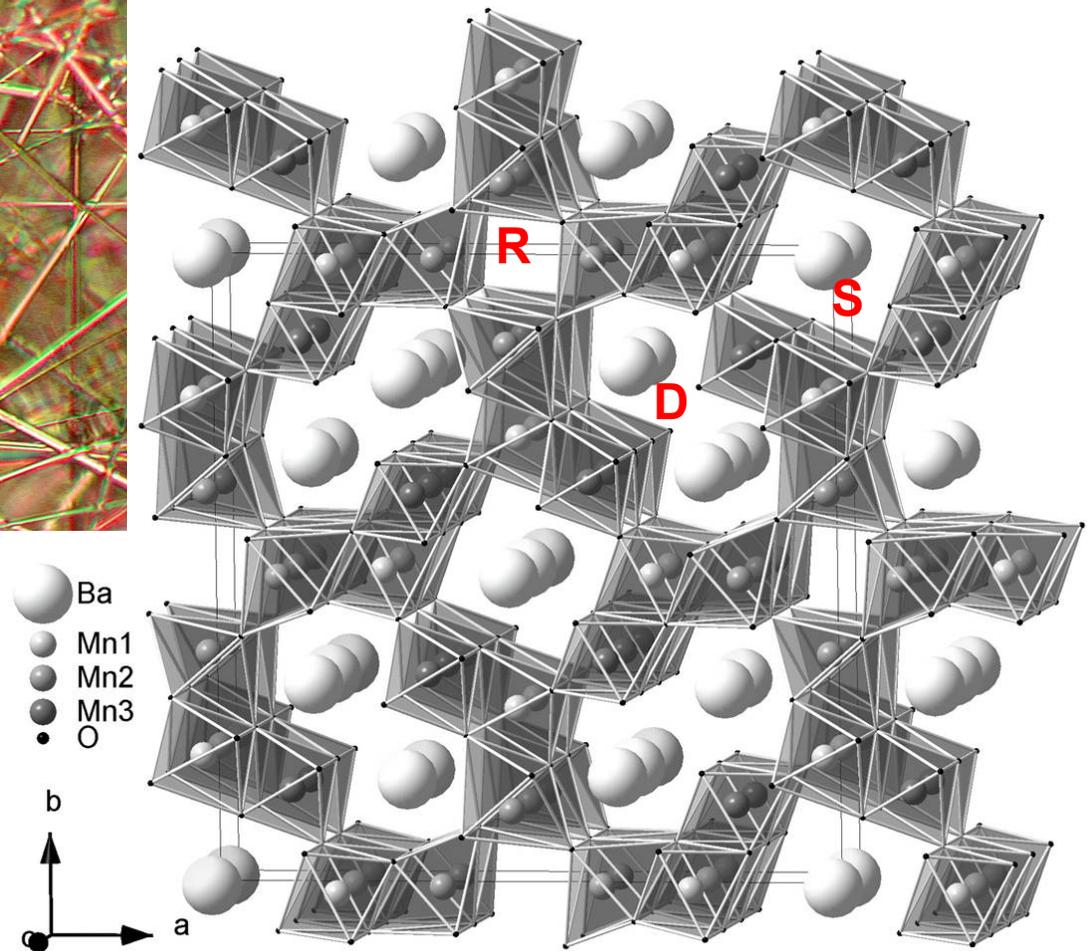
Твердый раствор Nd123ss

Рост вискеров (манганиты)



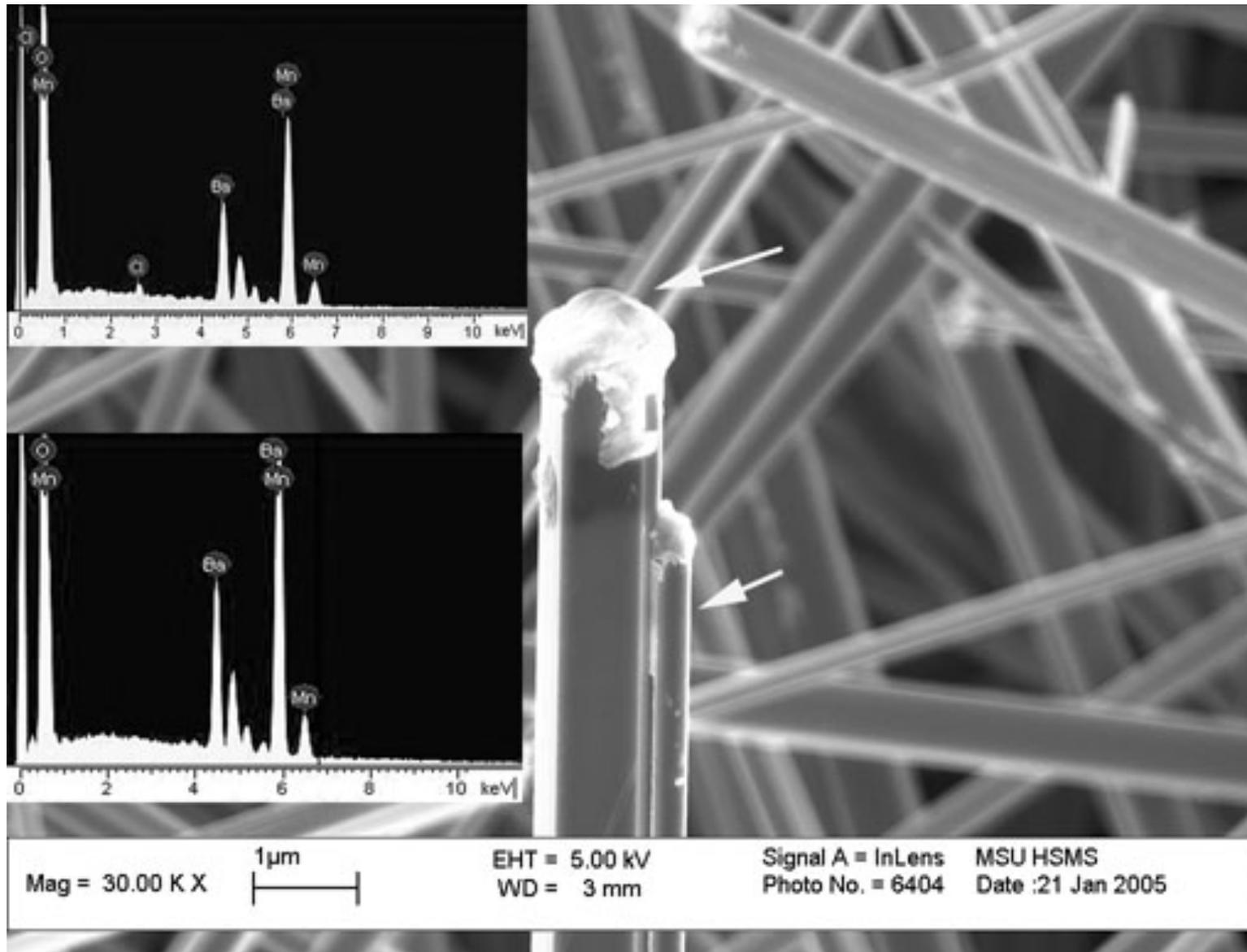
Летучесть $\text{BaCl}_2 \llll$
 летучести MnCl_2 :
 MnCl_2 – перенос
 вещества,
 BaCl_2 – капля
 растворителя на
 растущем кристалле

Нить суперионного проводника

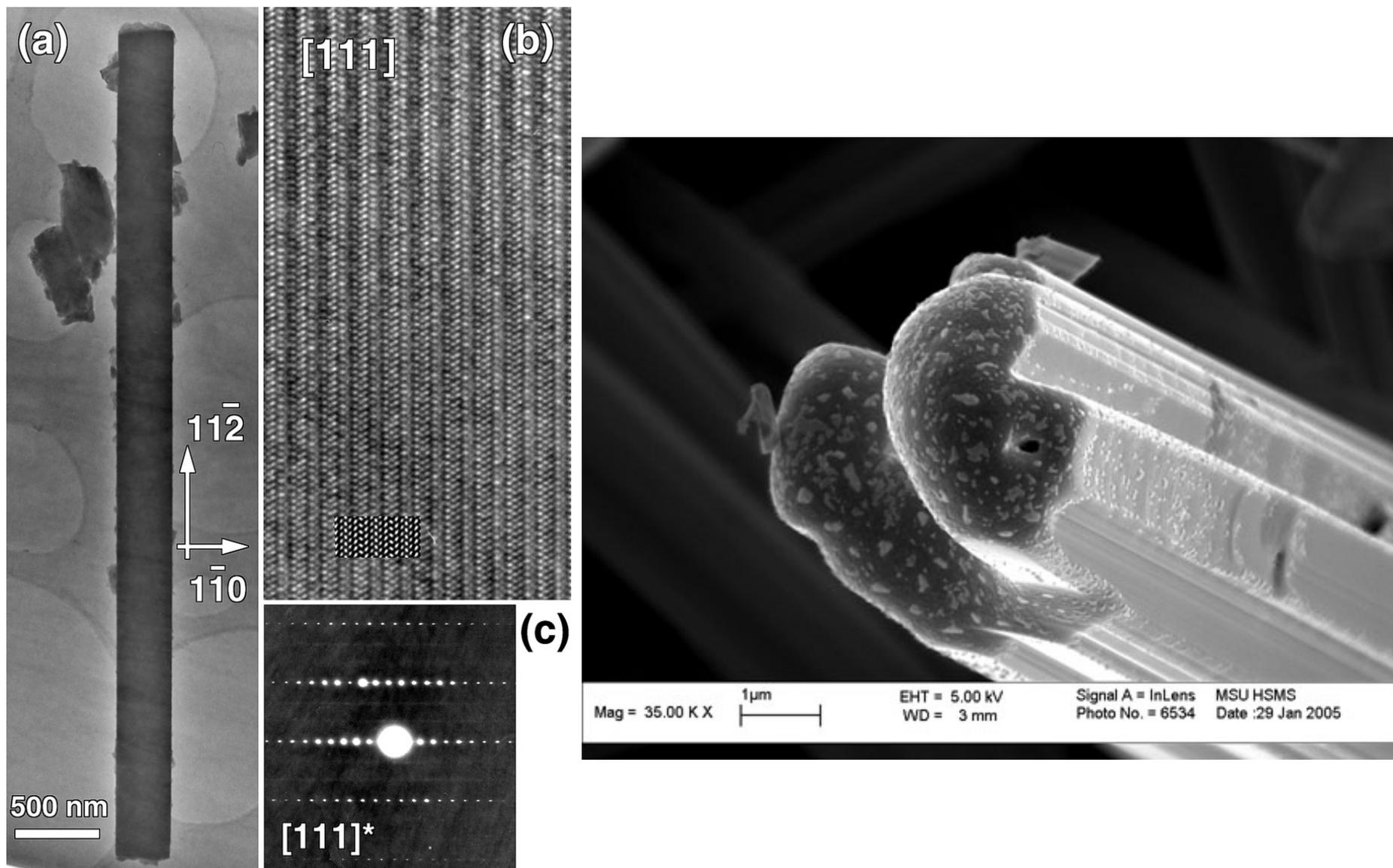


Полимерная нить с волокнами $Ba_6Mn_{24}O_{48}$

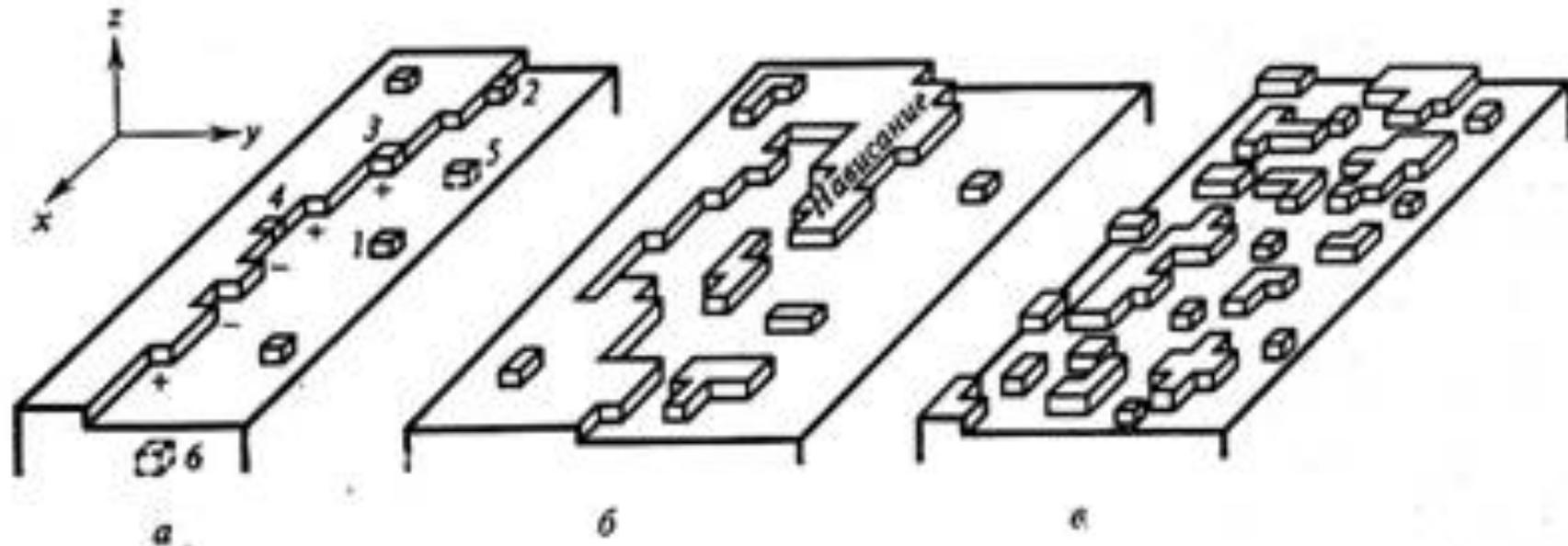
Морфология



Направление роста



Строение границы раздела



Р и с. 7

Схема поверхности кристалла с простой кубической решеткой

а — различные типы атомных положений при $T > 0$ (см. табл. 1). Знаками «+» и «-» показаны положительные и отрицательные изломы на ступени соответственно;

б — сильно развитая шероховатость ступени, включая конфигурацию нависания;

в — атомно шероховатая поверхность с двумя возможными уровнями поверхностных атомов

α - фактор

In the Jackson model, the interface is described as a collection of N sites on which N_s atoms are adsorbed. Each site has a coordination number z_s . On average, for each atom, $(1 - N_s/N)z_s$ neighbouring sites are empty, which corresponds to an energy cost (with respect to a totally filled, smooth lattice) of

$$\Delta U = U_{\text{bond}}(1 - N_s/N)z_s N_s$$

$$\Delta S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{N!}{N_s!(N - N_s)!}$$

$$\approx k_B [N \ln N - N_s \ln N_s - (N - N_s) \ln(N - N_s)]$$

$2U_{\text{bond}}$ is the energy associated with one 'crystal bond' between neighbouring atoms

The bonding energy U_{bond} is related to the latent heat per atom l by $l = zU_{\text{bond}}$

z is the coordination number in the bulk crystal

$$\phi = N_s/N:$$

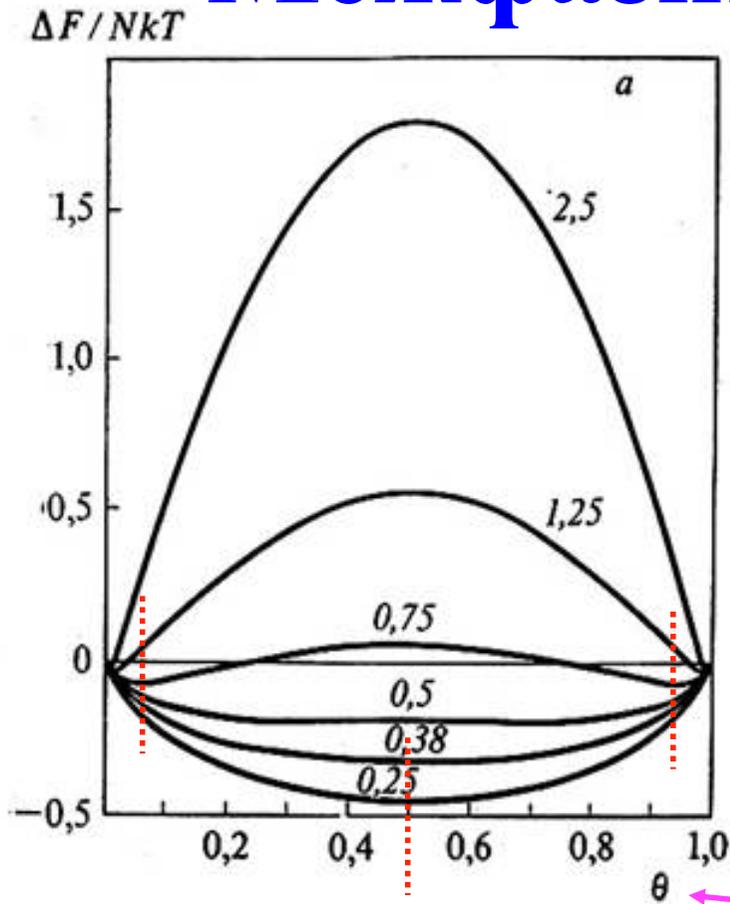
$$\frac{\Delta F}{Nk_B T_R} = 2\phi(1 - \phi) + \frac{T}{T_R} \ln(1 - \phi) - \frac{T}{T_R} \phi \ln \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right)$$

$$T_R = \frac{z_s l}{2zk_B}$$

$$\alpha \equiv \frac{z_s l}{zk_B T^{\text{eq}}} = \frac{2T_R}{T^{\text{eq}}}$$

Свойство материала + грань кристалла (z)

Межфазные границы



$\alpha > 2$ - гладкая
 $\alpha < 2$ - шероховатая поверхность

$$\alpha \equiv \frac{z_s l}{z k_B T_{eq}} = \frac{2T_R}{T_{eq}}$$

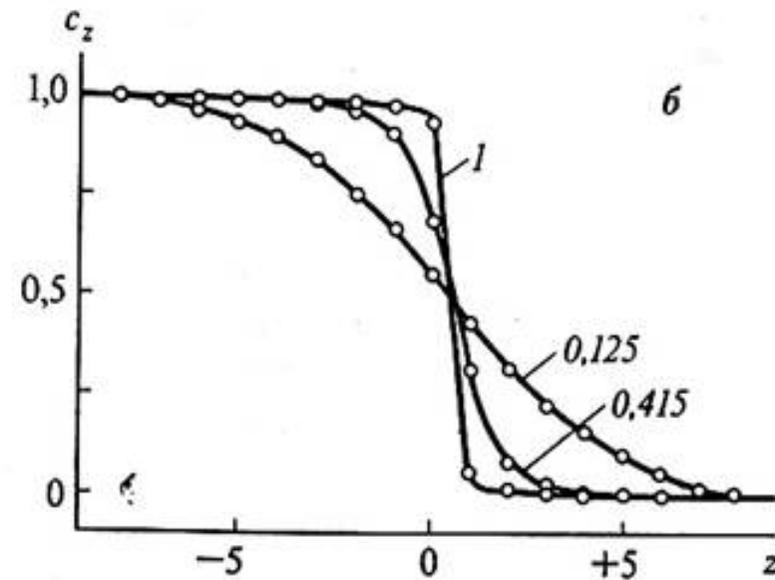


Рис. 9

- а — зависимость удельной свободной энергии грани (100) простой кубической решетки от степени заполнения адсорбционного слоя. Энергия отсчитывается от энергии идеально гладкой грани (Джексон, 1958);
- б — вероятность принадлежности к кристаллу атома, имеющего координату z , перпендикулярную границе раздела фаз; z убывает в направлении от среды к кристаллу (Джексон, 1975). Числа на кривых обоих рисунков дают значения параметра w/kT

степень заполнения адс. слоя

Критерий

α - фактор (фактор энтропии поверхности) является критерием перехода между гладкой и шероховатой поверхностью. Если $\alpha > 2$, то поверхность является атомно-гладкой, для нее реализуется механизм послойного роста и кристаллы растут в виде многогранников, если же $\alpha < 2$, то поверхность должна быть шероховатой, развиваться путем нормального роста и в результате кристаллы приобретают округлую форму, соответствующую форме поверхности изотерм кристаллизации

Моды осаждения



Условия роста

1. Послойный рост (*layer-by-layer growth*). При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Этот механизм роста называют также ростом Франка-ван дер Мерве (*Frank-van der Merve, FVM*). Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое. При этом краевой угол смачивания равен нулю, островок “растекается” тонким слоем по поверхности подложки, что и соответствует послойному механизму роста, а точки зрения получения пленок – идеальной эпитаксии. Это условие приводит к следующему соотношению между коэффициентами поверхностного натяжения: $\sigma_S \geq \sigma_F + \sigma_{SIF}$. Реализуется этот механизм при очень малых пересыщениях в системе и лишь незначительных рассогласованиях параметров пленки и подложки.

2. Островковый рост или рост Вольмера-Вебера (*island growth, Vollmer-Weber, VW*). Этот механизм является полной противоположностью послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой, то есть краевой угол смачивания >0 , $\sigma_S < \sigma_F + \sigma_{SIF}$. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов.

3. Промежуточным между этими двумя механизмами является рост Странски-Крастанова (*Stransky-Krastanov, SK, layer-plus-island growth*), при котором первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков пленки. К этому механизму могут приводить многие факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки, а также увеличение степени пересыщения в системе.

Совершенство кристалла

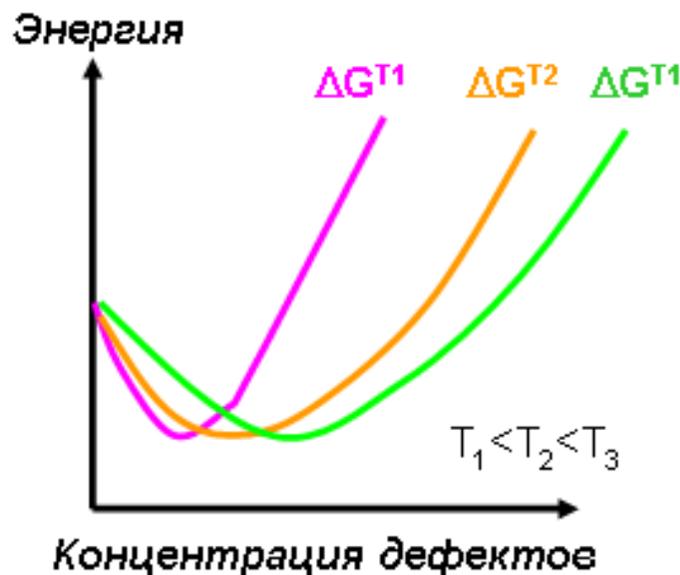
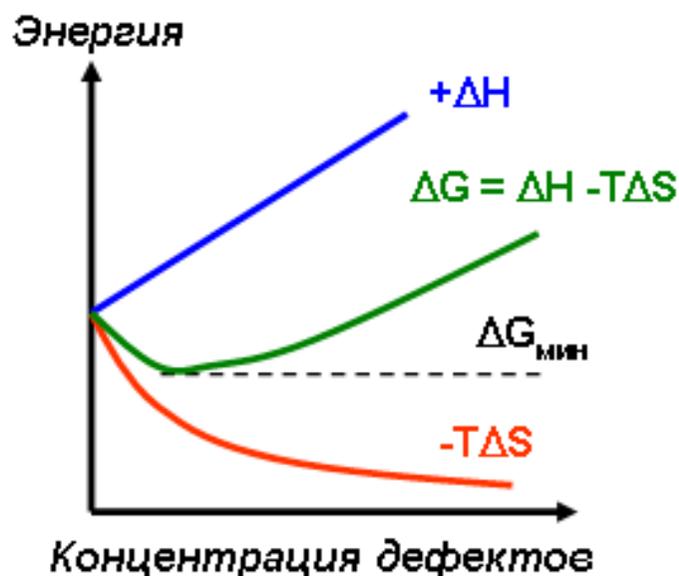
- Наиболее совершенно построенный кристаллический материал может формироваться путем роста плотнейших граней по слоевому механизму. В то же время, какие-то из граней кристалла будут шероховатыми, в этом случае будет протекать движение ступеней или их эшелонов, а в результате будет реализован нормальный рост, который даст наименее совершенный кристалл. Различие такого механизма от послойного роста практически очевидно. Если нормальный рост происходит практически в любом месте поверхности, то при послойном росте изломы сосредоточены лишь на торцах ступеней. Элементарные ступени отделены друг от друга атомно-гладкими участками, для роста которых требуется образование зародышей новых ступеней. Именно поэтому рост поверхности кристалла со ступенями при пересыщениях, недостаточных для образования таких зародышей, осуществляется только путем движения уже имеющихся ступеней.
- При достаточно больших пересыщениях может также наблюдаться колончатый рост. Наличие дефектов (выходов винтовых дислокаций) приводит к спиральному островковому росту. Часто рассматривают еще один очевидный (но обычно нежелательный) механизм роста – *статистическое осаждение*, приводящее к «намерзанию» аморфных слоев. При этом механизме роста пленки атомы осаждаемого вещества располагаются на поверхности согласно распределению Пуассона так, как если бы их бросали случайно и они просто прилипали бы на месте падения. Этот крайний случай реализуется при больших пересыщениях и низкой подвижности адатомов. Нестабильность процесса наслаивания может также приводить, как будет показано ниже, к образованию дендритов и других квазиупорядоченных структур.

Дефекты

Дефекты кристалла – запись / память истории его получения:

- «Лишние, паразитные грани» и сrostки кристаллов,
- Низкоугловые домены, составляющие кристалл,
- Двойниковые дефекты,
- Холмики роста на гранях,
- Макроспирали/ступени роста и нарастающие монослои,
- Захваченные включения твердых частиц и микрокапель питающей среды,
- Полосчатая структура,
- Колебания состава и микропримесей,
- Дислокации и микронапряжения,
- Антифазные границы и структуры срастания, дефекты упаковки
- Точечные дефекты

Дефектность

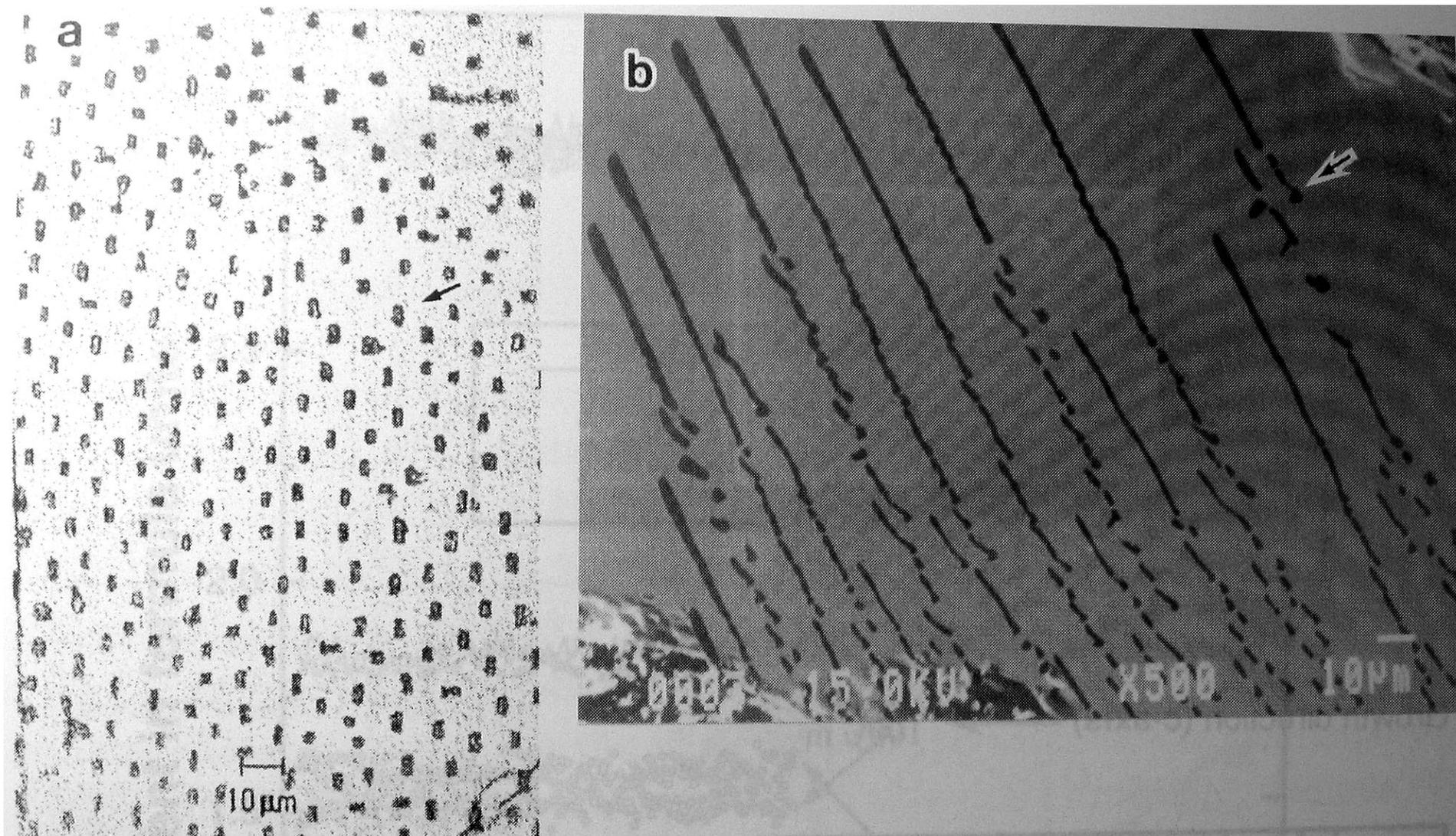


$$S = k \ln W$$

Идеальных кристаллов не существует. “Кристаллы как люди: именно несовершенства делают их интересными” (Colin Humphreys).

Большинство свойств материалов определяются дефектами (часто-искусственно введенными: полупроводники, суперионные проводники, ВТСП).

Включения в кристаллы



MgO

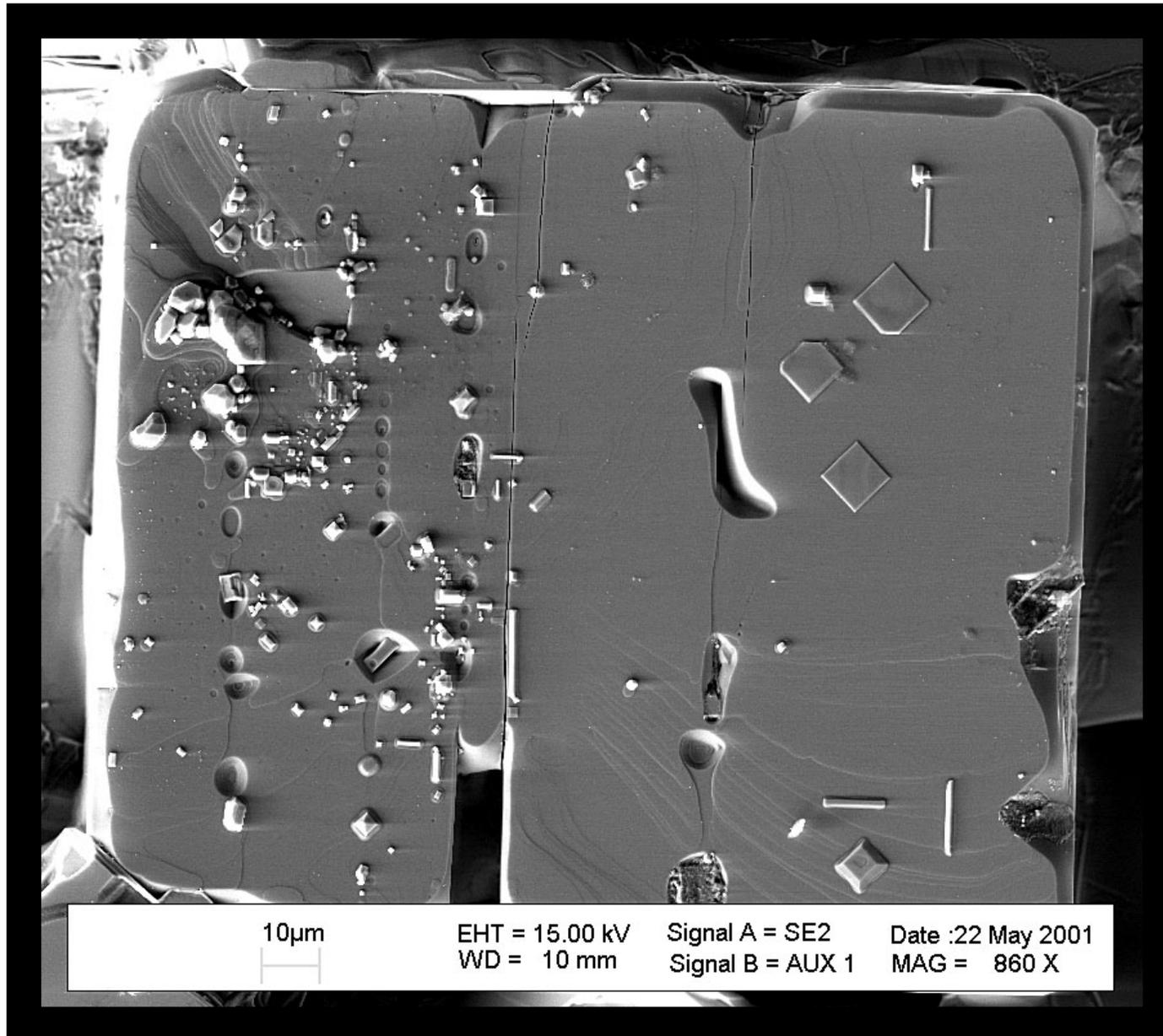
ФНМ МГУ

Флюс

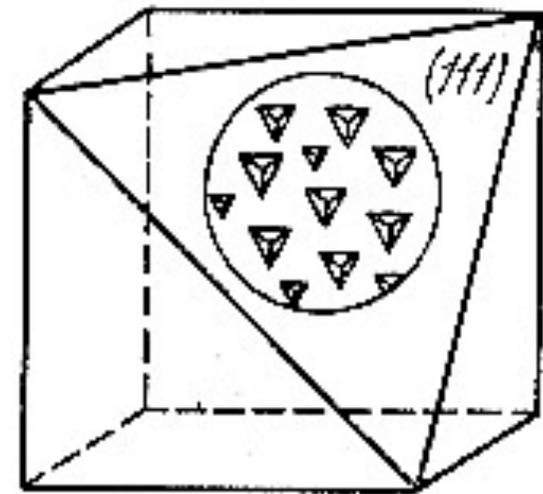
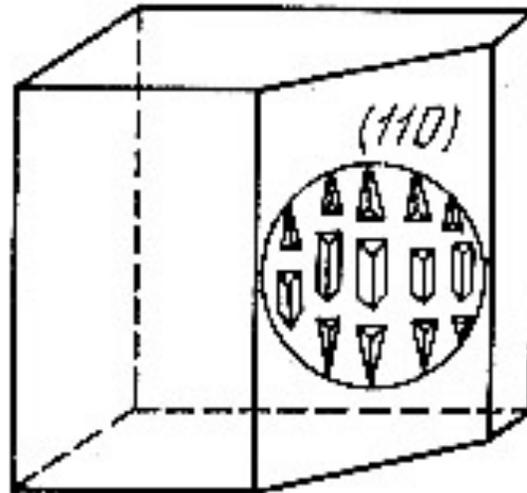
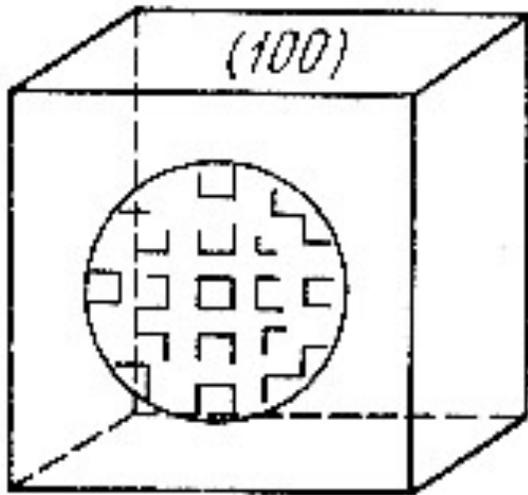
Лекция 2. Кристаллы

Москва, 2011 г.

Микроструктура



Дислокации. Ямки травления.



Поверхность кристаллов

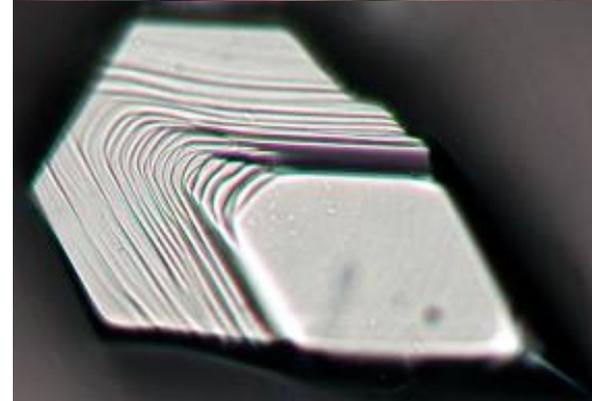
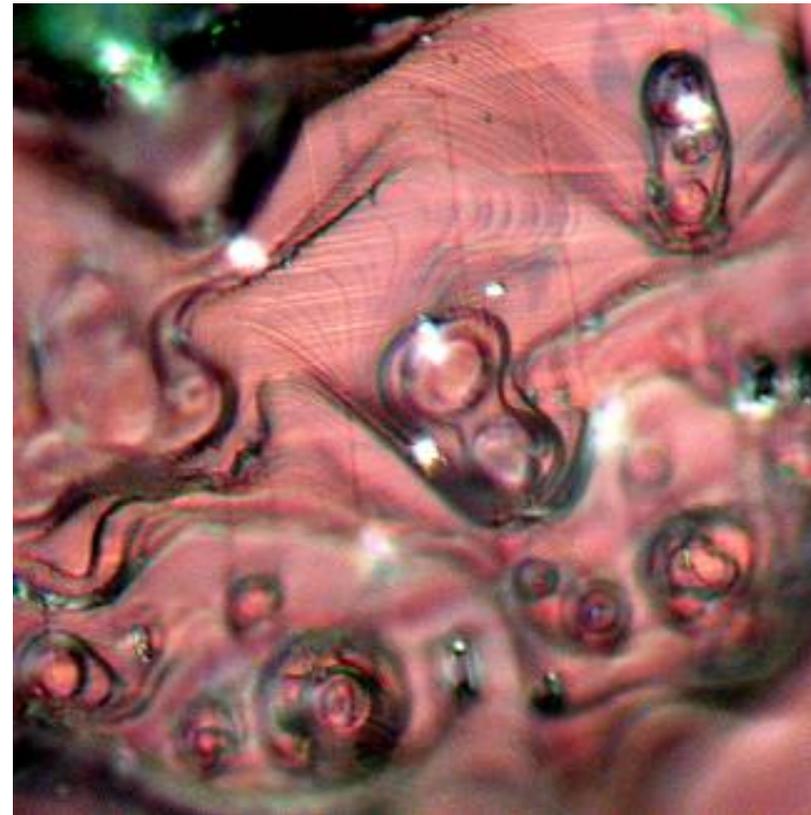
Белок
канавалин

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$
(500 \times)



5 μm

ФНМ МГУ

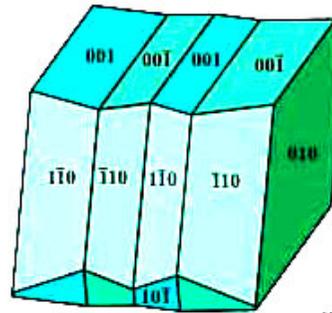
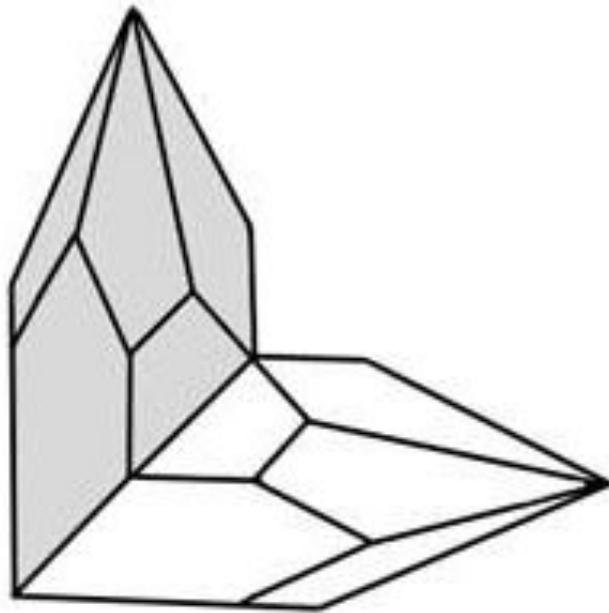


Na_xCoO_2
(1000 \times)

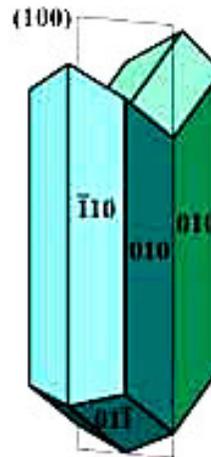
Лекция 2. Кристаллы

Москва, 2011 г.

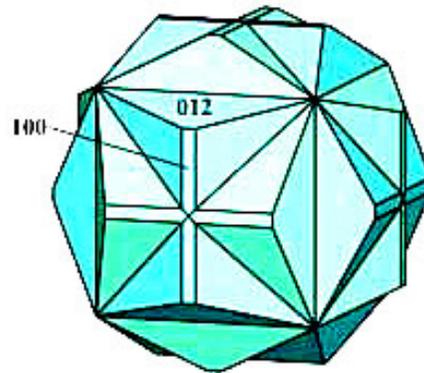
ДВОЙНИКИ



(полисинтетический
двойник альбита)

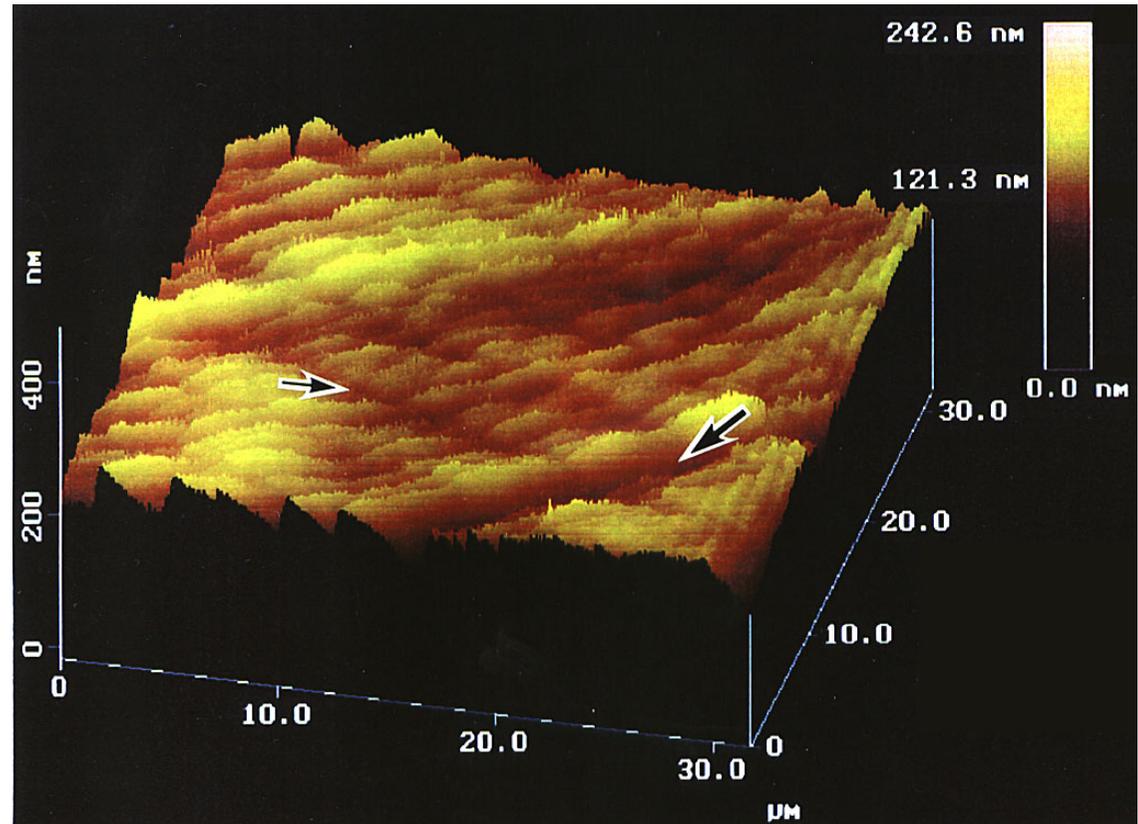
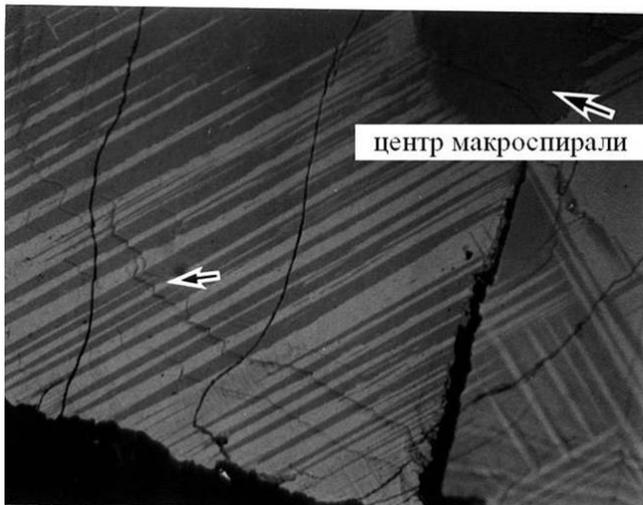
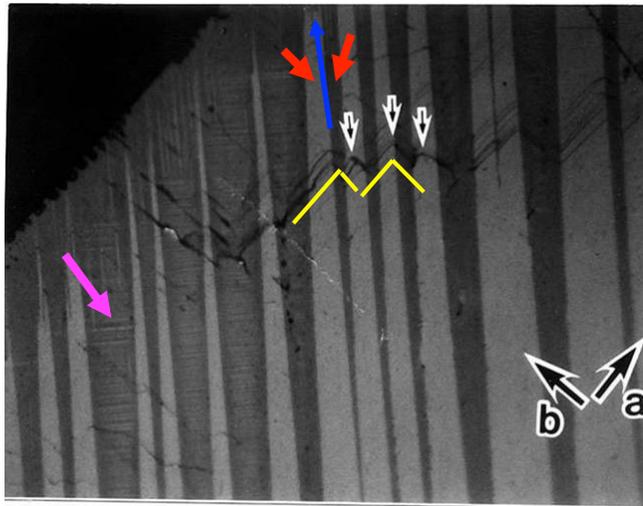


(«ласточкин хвост»)



(«железный крест», пирит)

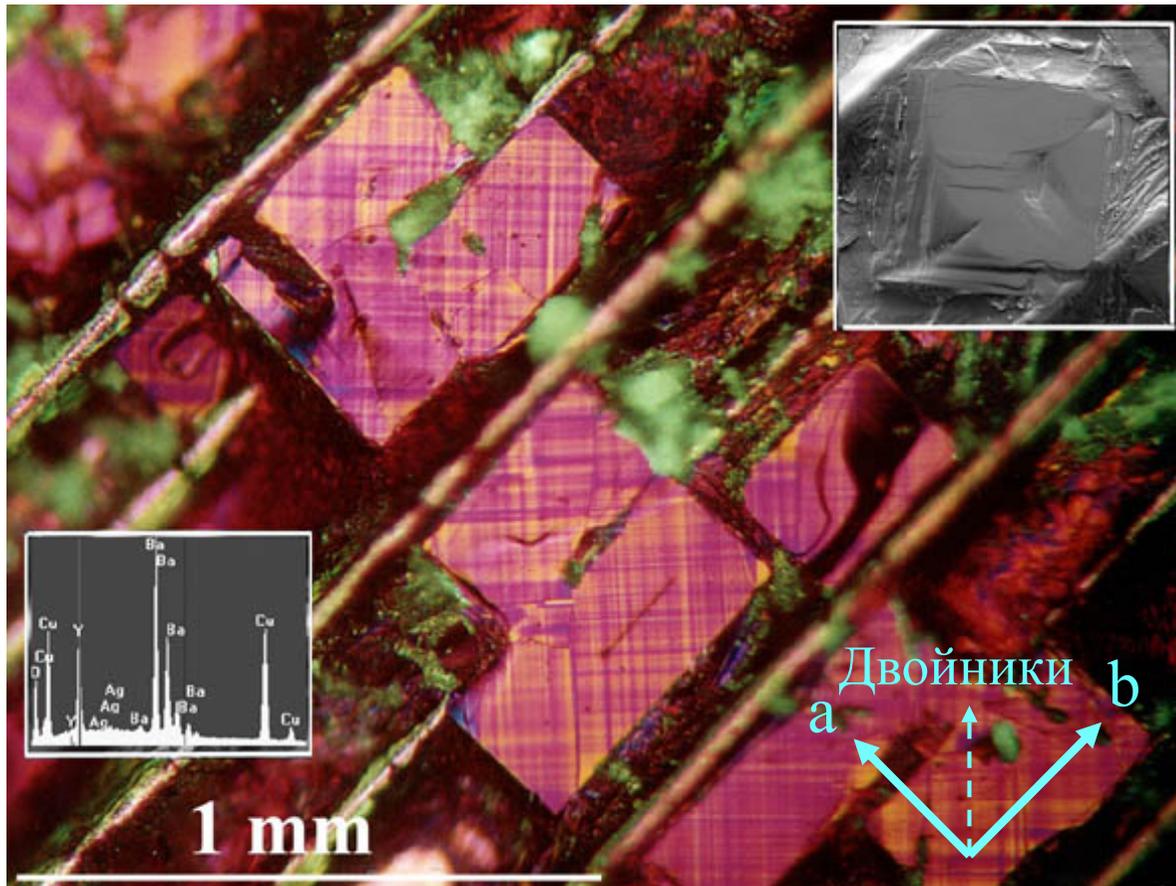
Ростовые двойники



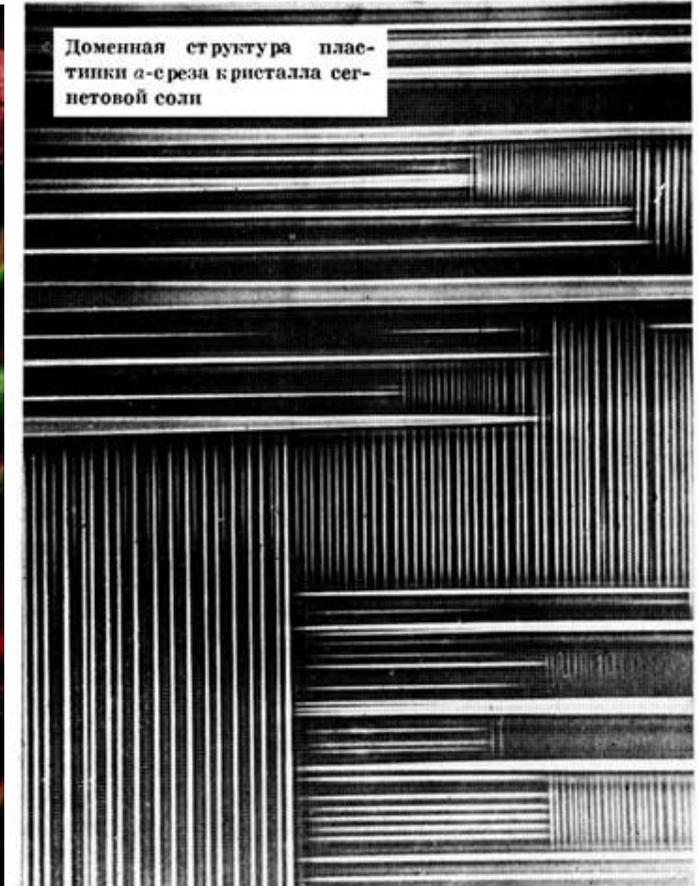
+Лауэграмма (ab)
+ВТОМ (900°C, Ar)

**Nd₂₁₃: (TPRE) –
ренуклеация
на дефектах типа
двугранного угла**

Трансформационные двойники

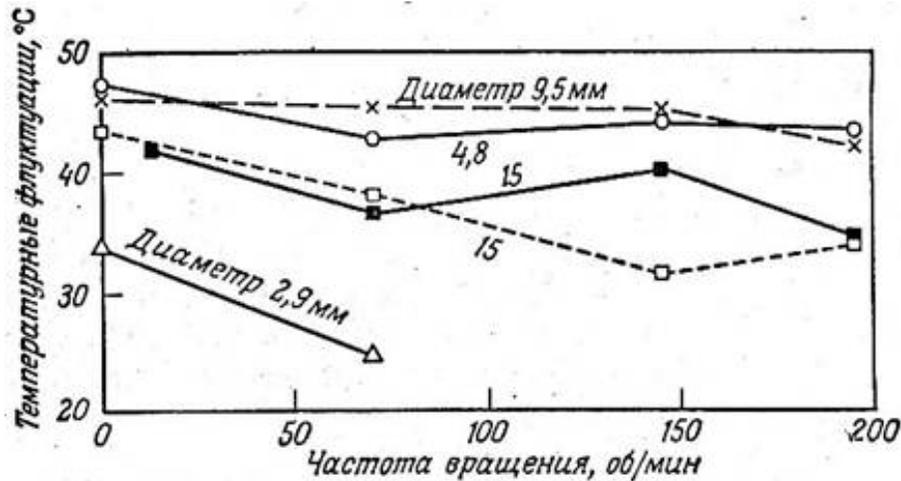


Ферроэластики

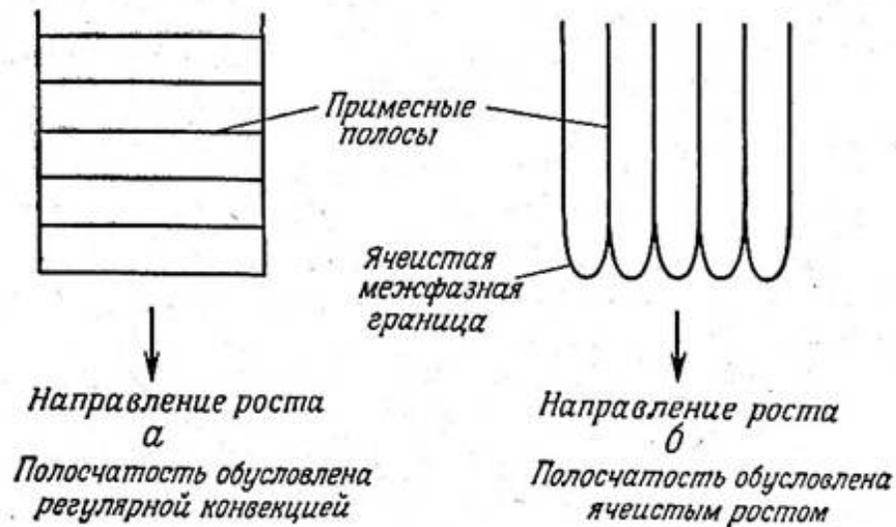


Ферроэлектрики

Полосчатая структура



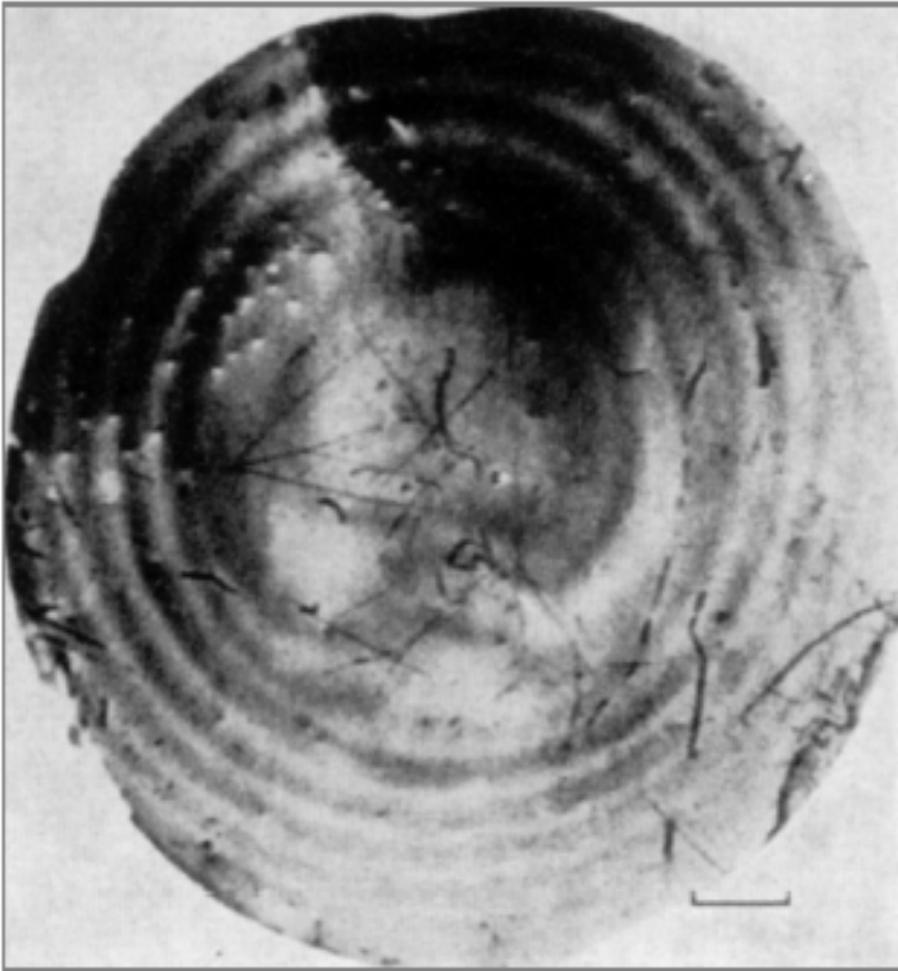
Влияние перемешивания на нерегулярную конвекцию



Возникновение полосчатости.

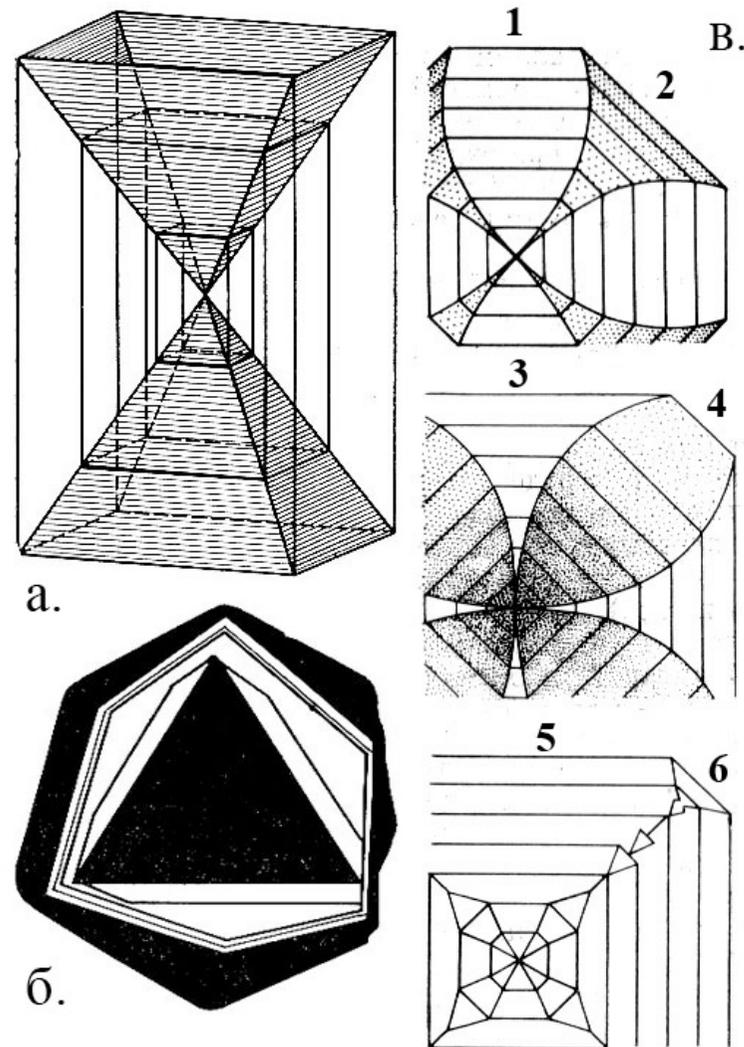
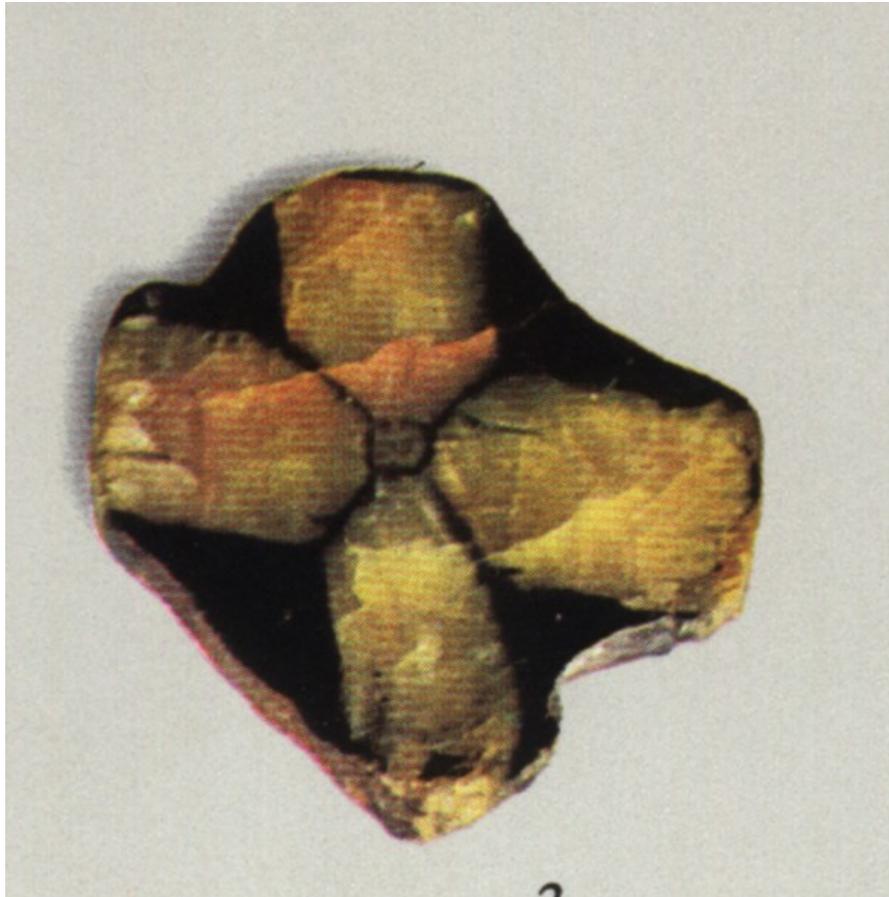
- Образование квазирегулярных структур / неоднородностей зависит от:**
- флуктуаций температуры и состава расплава во времени (локальных условий роста),
 - конвекции расплава (для подавления полосчатости используются магнитные поля и кристаллизация в невесомости),
 - коэффициента распределения примесей,
 - захвата твердых частиц примесей и микрокапель ростовой среды.

Полосчатость кремния

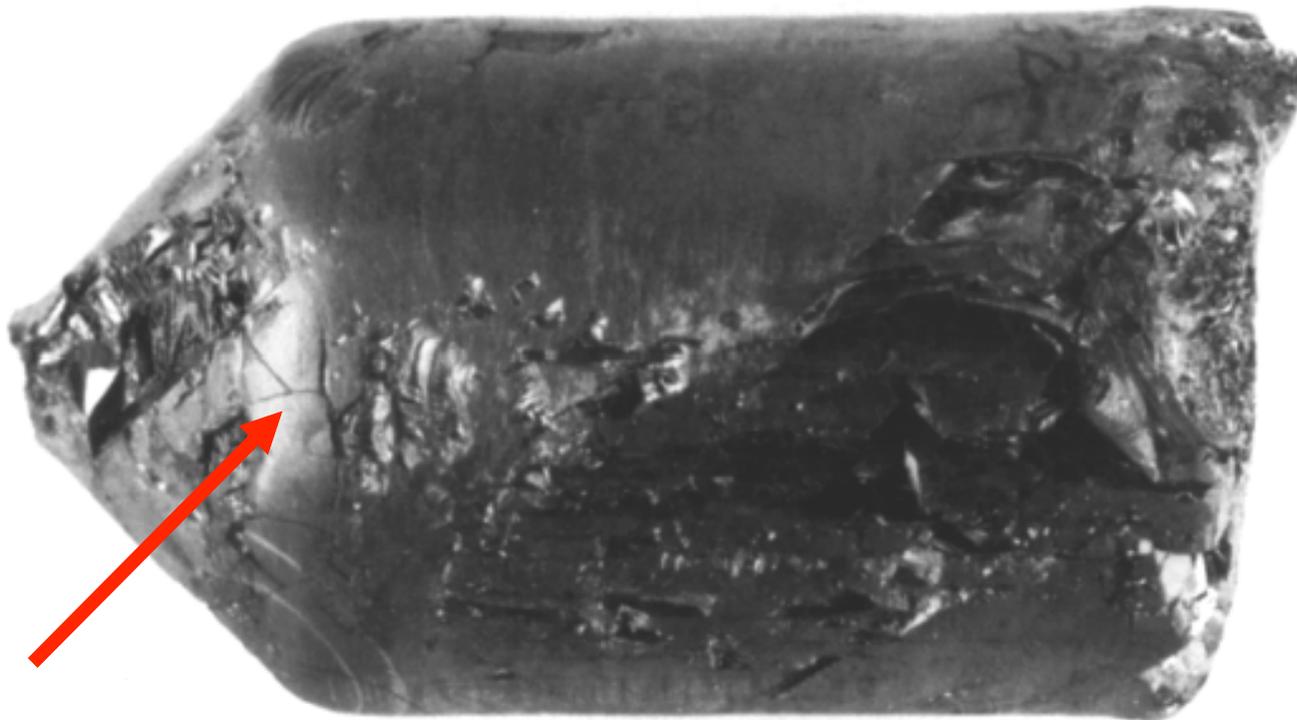


Полосчатость в поперечном срезе кремниевого кристалла, вызванная флуктуациями в скорости роста (и коэффициента распределения примесей, рентгеновская топография, метка - 1 мм)

Захват примесей. Секториальность.



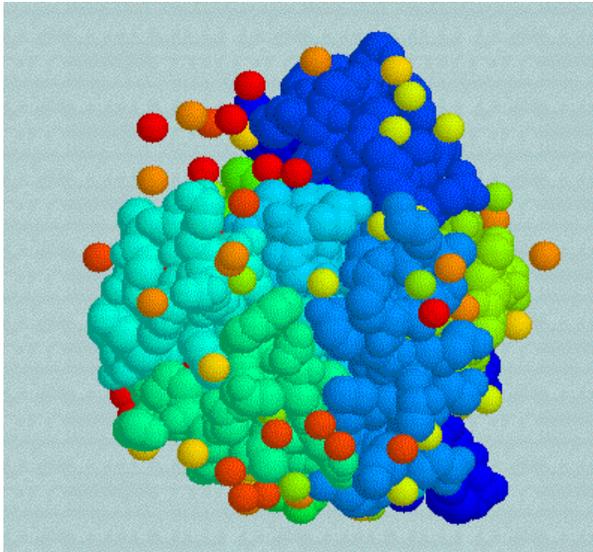
Термошок



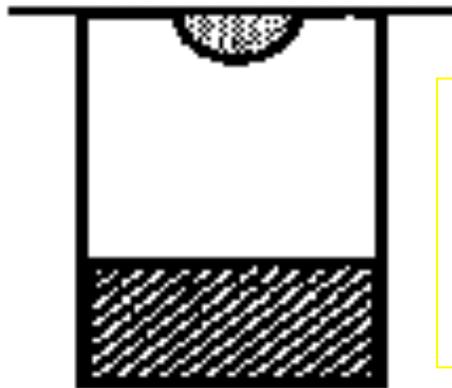
InP

КРИСТАЛЛЫ БЕЛКОВ

Лизоцим

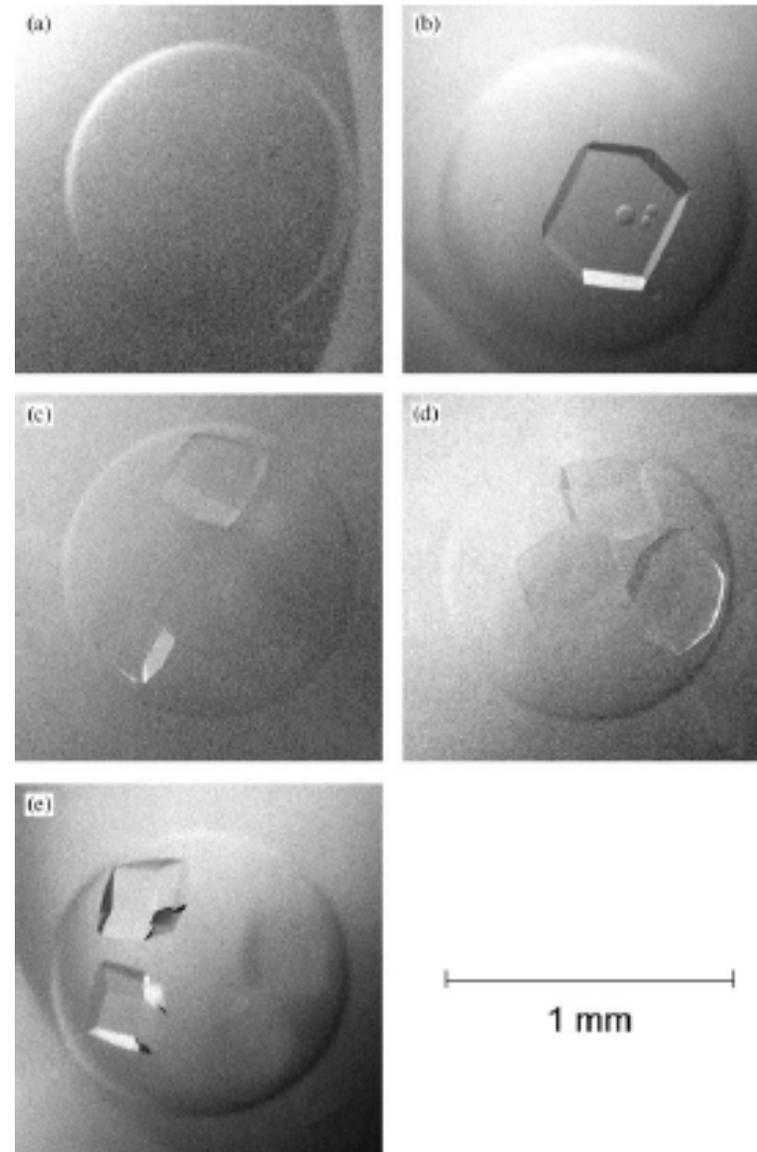


Hanging Drop
with Protein

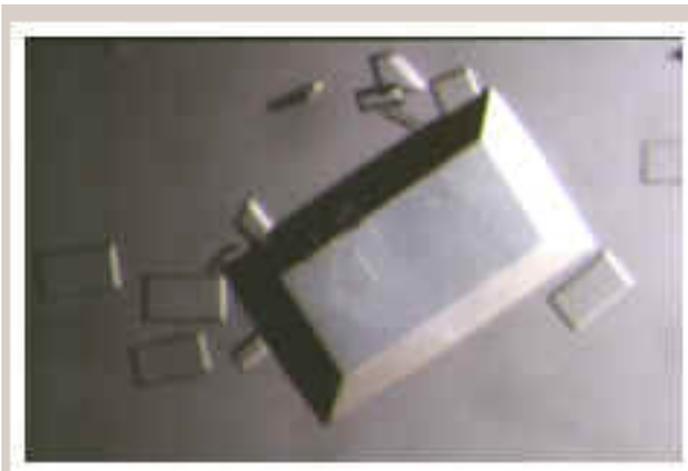


Reservoir with
Precipitant

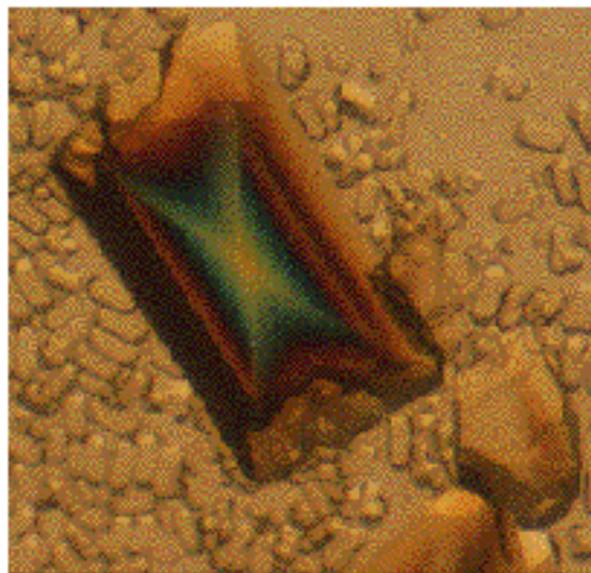
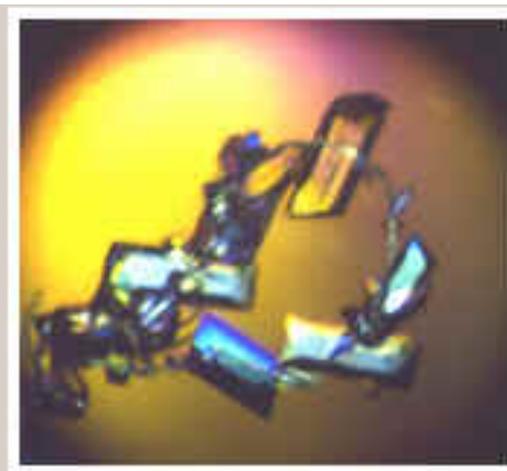
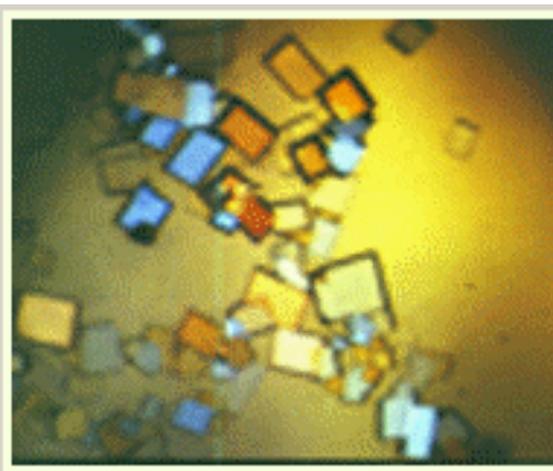
-Осадитель
(NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+})
-pH
-ПАВ



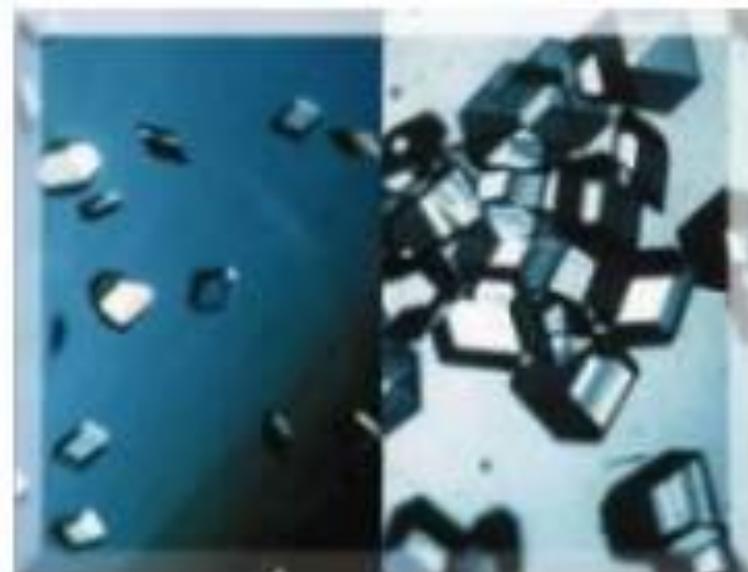
Примеры



Сабтилизин



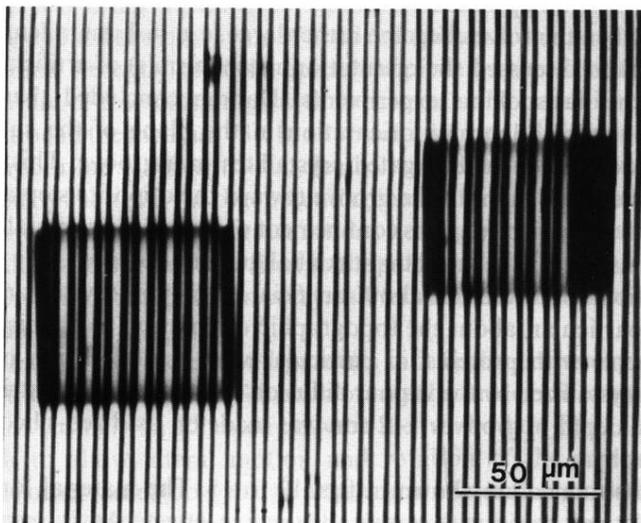
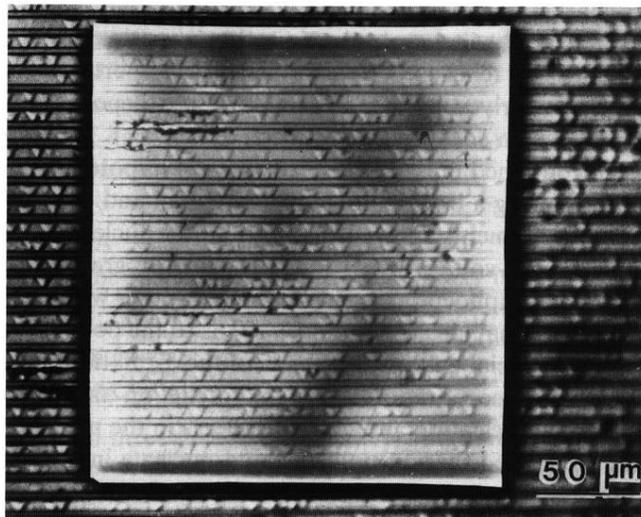
Вирус табачной мозаики, выращенный в космосе



Земля

Космос

Графоэпитаксия



каталаза

1. Two examples of deposition of catalase crystals on oxidized silicon with a striated relief

Фактор	Морфология кристалла	Причины влияния
Равновесные условия	Равновесная полиэдрическая форма	Минимум поверхностной энергии, термодинамический контроль, рост наиболее стабильных, плотноупакованных, медленно растущих граней
Средние пересыщения	Анизотропная форма, уменьшение степени однородности кристалла из-за захвата матричной фазы и пр.	Кинетический контроль, рост наиболее быстро развивающихся граней
Большие пересыщения	Дендриты и сферолиты	Потеря морфологической устойчивости, конкуренция отдельных участков кристалла или кристаллитов «составного кристалла» за питательную среду, особенности теплопереноса от поверхности растущего кристалла, «концентрационное переохлаждение – пересыщение» (КШ)
Примеси в сильно неравновесных условиях	Образование квазиупорядоченных структур типа «булыжной мостовой», ячеистого и «карандашного» роста	Сорбция на гранях, подавление роста отдельных типов граней
Примеси-модификаторы	Изменение габитуса кристалла	Захват примесей, определяемый термодинамическими и кинетическими факторами
Сегрегация примесей	Изменение микроморфологии растущих граней, пирамиды роста, секториальное и зонарное строение кристаллов, полосчатость	

Другие кристаллы при массовой кристаллизации	Текстурирование ансамбля растущих кристаллитов	Геометрический отбор, выживание наиболее быстро растущих направлений
Одновременное участие в росте жидкой, газовой и твердой фаз	Рост нитевидных кристаллов	Механизм ПЖК – геометрически ограниченный рост через каплю жидкой фазы с участием двухфазных границ жидкость–газ, жидкость–кристалл, а также (в меньшей степени) кристалл –газ
Температура	Комплексное влияние: обычно увеличение размера кристалла и изменение его габитуса	Уменьшение вязкости и увеличение коэффициентов диффузии в маточной фазе и в адсорбционном слое, рост вероятности увеличения шероховатости граней кристалла, смещение термодинамического равновесия кристалл-маточная фаза
Давление	Комплексное влияние: изменение размера кристалла, морфологии и часто - кристаллической модификации	Изменение вязкости, растворимости в маточной фазе (гидротермальный рост), стабилизация необычных кристаллических форм

Перемещение (естественная и искусственная конвекция, эффекты Марангони)	Обычно увеличение размера и улучшение формы кристалла, при изменении положения стационарных изотерм – получение округлых кристаллов	Создание направленных или хаотических концентрационных потоков, улучшение питания всех или отдельных граней кристалла с одновременным смещением профиля температур в маточной фазе, флуктуации плотности и энергии
Магнитное поле	Уменьшение плоскостности, создание текстуры в ансамбле кристаллитов	Подавление флуктуаций плотности и концентрации ростового вещества в маточной фазе, ориентация в магнитном поле парамагнитных и магнитных частиц и кристаллитов
Ультразвуковое поле	Увеличение скорости роста, получение дендритов	Существенное увеличение скорости диффузии, отщепление новых трехмерных зародышей от грани кристалла (при превышении порога кавитации)
«Геометрическое поле» (искусственный рельеф, фильера)	Текстурирование ансамбля растущих кристаллитов (графоэпитаксия) или придание кристаллу определенной формы (метод Степанова)	Геометрически ограниченный рост, участие мениска, анизотропное смачивание

Литература

1. Р.Лодиз, Р.Паркер, Рост монокристаллов, М.:Мир, 1974
2. А.Вест, Химия твердого тела, т.1, М.:Мир, 1988
3. Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов, М.: Наука, 1980
4. Handbook of crystal growth, ed.D.T.J.Hurle (North-Holland, Amsterdam)

В лекции использованы экспериментальные материалы МГУ (Е.А.Гудилин, А.Р.Кауль, С.Р.Ли), ISTECS/Япония (Prof. Yuh Shiohara), ACCESS e.V./Германия (Prof. G.J.Schmitz), иллюстрации из рекомендованной литературы и др.