



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

NAUKA O MATERIAŁACH

Wykład II: Monokryształy

JERZY LIS
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki



Treść wykładu:

1. Wstęp – stan krystaliczny
2. Budowa kryształów
 - 2.1. Budowa kryształów,
 - 2.2. Budowa kryształów rzeczywistych – defekty,
3. Otrzymywanie monokryształów
 - 3.1. Podstawy krystalizacji,
 - 3.2. Techniki otrzymywania monokryształów
4. Właściwości i zastosowanie monokryształów



www.rock.com

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



Wstęp - stan krystaliczny

- ❑ Stan krystaliczny jest podstawową formą występowania ciał stałych w przyrodzie. Cechą wyróżniającą kryształy jest ich uporządkowana budowa o periodycznym powtarzaniu się w przestrzeni elementów fizycznych takich jak atomy, jony czy cząsteczki.
- ❑ Jako materiały KRYSZTAŁY mogą występować w formie: pojedynczych dużych kryształów, drobnych kryształów w formach zdyspergowanych, włókien, warstw lub związanej z innymi kryształami w polikryształ

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Wstęp - stan krystaliczny**

- ❑ Budową kryształów i prawami rządzącymi tą budową, zjawiskami i przemianami zajmuje się **KRYSTALOGRAFIA**.
- ❑ **W NAUCE O MATERIAŁACH** interesują nas przede wszystkim te parametry kryształów, które niezbędne są do opisu budowy materiału łączące się bezpośrednio z właściwościami materiałów i metodami ich otrzymywania.

Celem wykładu jest przybliżenie i uporządkowanie wiadomości o budowie kryształów, ich właściwościach i podstawach ich otrzymywania oraz scharakteryzować te materiały, które wytwarza się i wykorzystuje w formie dużych monokryształów.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Budowa kryształów**

Do opisu budowy kryształu należy podać:


- ❑ związek chemiczny (pierwiastek, wzór cząsteczkowy),
- ❑ układ krystalograficzny, typ sieci i grupy przestrzennej,
- ❑ typ struktury i położenia atomów (jonów),
- ❑ parametry komórki elementarnej



Struktura diamentu


www.sci-culture.com

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Budowa kryształów rzeczywistych**


- ❑ W rzeczywistości kryształy mają skończone wymiary i wady budowy (defekty).
- ❑ Powstawanie defektów może być uwarunkowane termodynamicznie (równowaga termodynamiczna) lub wynikać z warunków powstawania kryształów.
- ❑ Defekty w sposób decydujący mogą wpływać na właściwości materiałów.
- ❑ Defekty dzielimy (umownie) na :
 - punktowe,
 - liniowe,
 - płaskie.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Budowa kryształów rzeczywistych**

Defekty punktowe


Są to zaburzenia sieci krystalicznej o zasięgu wymiarów atomów (jonów).



Typy defektów na przykładzie struktury MX.

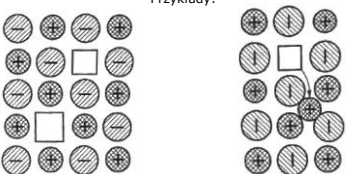
- ❑ wakancja (wakans) - brak atomu (jonu) w węźle sieci V_M V_X
- ❑ atom (jon) w niewłaściwym położeniu M_M X_M
- ❑ atomy (jony) w położeniach międzywęzłowych M_i X_i
- ❑ defekty ładunków (elektrony e^- i dziury h^+)

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Budowa kryształów rzeczywistych**


W kryształach jonowych konieczne jest zachowanie obojętności ładunku, stąd zespoły defektów.

Przykłady:



Defekt Schottkie'go Defekt Frenkla

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Budowa kryształów rzeczywistych**

Obecność wakancji w kryształach jest uzasadniona termodynamicznie, a ich stężenie jest zależne od temperatury.

$$[V] \sim \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

dla Cu: 400 °C [V] = 10^{-14} , 900 °C [V] = 10^{-4}

Z występowaniem defektów punktowych wiążą się następujące specyficzne formy materiałów:

- roztwory stałe (substytucyjne i międzywęzłowe)
- związki niestechiometryczne (np. $Fe_{1-x}S$)

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Budowa kryształów rzeczywistych**



defekt międzywęzłowy defekt substytucyjny

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

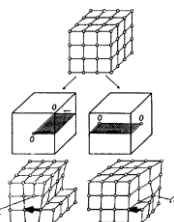
 **Budowa kryształów rzeczywistych**

Defekty liniowe

Zaburzenia jednowymiarowe wzdłuż linii w kryształach

- dyslokacje krawędziowe,
- dyslokacje śrubowe

Dyslokacje w strukturach o dużej ruchliwości defektów (np. metale) mogą oddziaływać na siebie, dzielić się, poruszać, wspinać wpływając na właściwości materiałów (np. plastyczność metali).



Do opisu defektów liniowych w kryształach służy wektor Burgersa \vec{b}

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

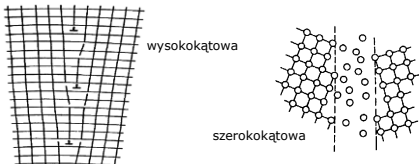
 **Budowa kryształów rzeczywistych**

Defekty płaskie

granice kryształów – niskokątowe (wąskokątowe) i szerokokątowe, bliźniacze

błędy ułożenia

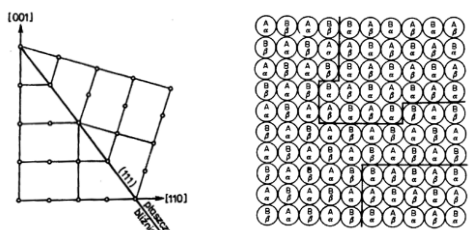
Defektami płaskimi są także zewnętrzne powierzchnie kryształu



wysokokątowa szerokokątowa

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Budowa kryształów rzeczywistych**



[001]

[110]

granica bliźniacza

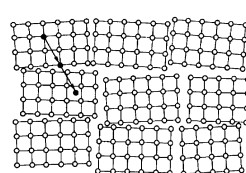
błędy ułożenia

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Budowa kryształów rzeczywistych**

Zespoły przestrzenne defektów

- defekty punktowe mogą tworzyć zespoły - klastery zmieniając lokalnie budowę kryształu - **domeny i wtrącenia**
- defekty płaskie zmieniają budowę idealnego kryształu w **budowę mozaikową**



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Budowa kryształów rzeczywistych**

Energia powierzchniowa kryształów i energia granic międzyziarnowych

Atomy (jony) znajdujące się na granicy kryształ-próżnia (gaz) charakteryzują się nadmiarową energią w porównaniu z wnętrzem kryształu.

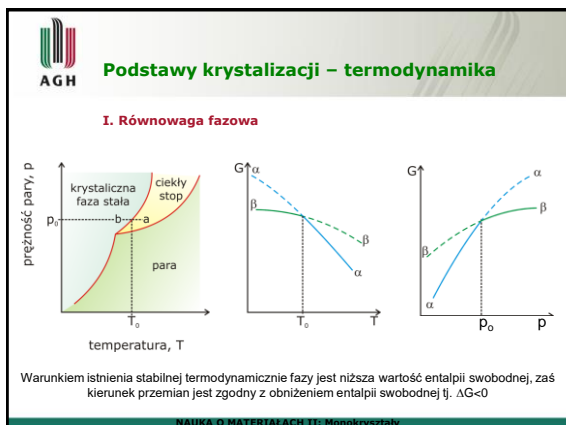
Nadmiar energii wynika z naruszenia symetrii sił wzajemnego oddziaływania atomów na powierzchniach.

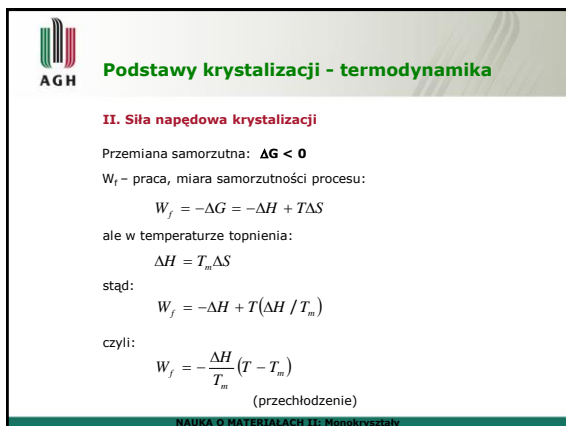
retrakcja kationów



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy







AGH Podstawy krystalizacji - termodynamika

III. Zarodkowanie

Dla powstania stabilnej nowej fazy krystalicznej w ośrodku konieczne jest przekroczenie bariery energetycznej dla wytworzenia nowej granicy międzyfazowej.

Mikroobszary nowej fazy – zarodki

ΔG_n - zmiana energii swobodnej obszaru konieczna do wytworzenia zarodka nowej fazy

$$\Delta G_n = V\Delta g_{chem} + S_\gamma$$

I II

I - entalpia
II - powierzchnia właściwa

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji- termodynamika

III. Zarodkowanie

Dla zarodka kulistego

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_{chem} + 4\pi r^2 \gamma$$

stąd wielkość zarodka krytycznego (zdolnego do wzrostu):

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g_{chem}}$$

czyli:

$$r^* = -\frac{2\gamma T_m}{\Delta H(T - T_m)}$$

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji – kinetyka procesu

I. Szybkość tworzenia zarodków

Ze wzrostem przechłodzenia maleje wielkość zarodka krytycznego, tj. łatwiej wytworzyć zarodek, który może samorzutnie rosnąć. Stąd szybkość tworzenia się zarodków V_1 rośnie z przechłodzeniem:

$$V_1 \propto \exp\left(-\frac{A}{T_m(T - T_m)^2}\right)$$

Jednocześnie wraz ze wzrostem przechłodzenia maleje ruchliwość atomów w stopie więc szybkość V_2 tworzenia zarodków:

$$V_2 \propto \exp\left(-\frac{B}{kT}\right)$$

Szybkość tworzenia zarodków jest wypadkową i posiada ekstremum.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji – kinetyka procesu

II. Szybkość tworzenia zarodków i wzrostu kryształów

IZ – Szybkość tworzenia (ilość) zarodków WK – szybkość wzrostu kryształów

liczba zarodków

stopień przeschłodzenia

małe kryształy duże kryształy

łatwa krystalizacja trudna krystalizacja

Uwaga:
Możliwość sterowania zarodkowaniem homogenicznym i heterogenicznym dla uzyskania efektu: pojedynczego monokryształu lub drobnych czy dużych kryształów

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji – kinetyka procesu

III. Kinetyka wzrostu ścian kryształów

Ściany kryształu rosną z szybkościami proporcjonalnymi do ich energii powierzchniowej (reguła Gibbsa-Curie-Wulffa)

$$V_1 : V_2 : V_3 = \gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3$$

stąd w pokroju zewnętrznym kryształu powinny dominować ściany o najniższych energiach powierzchniowych.

kryształizacja

odbudowa struktury krystalicznej

odtworzenie powierzchni kryształu

uprzywilejowany wzrost określonych typów ścian

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji – kinetyka procesu


IIIa. Kinetyka wzrostu ścian kryształów

Atomy są przyłączane na powierzchniach gładkich, gdzie energia wydzielająca się podczas przyłączania jest najmniejsza i dążą drogą dyfuzji powierzchniowej do pozycji, gdzie wiążą się trwale (energia największa).

W toku krystalizacji w początkowych etapach dominują więc ściany o wyższych energiach (np. dla NaCl ściany {110}, {111}), które zanikają na rzecz ścian o niższej energii ({100}).

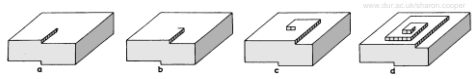
Pokrój zewnętrzny kryształu jest odzwierciedleniem jego sieci krystalicznej.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

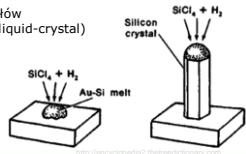
 **Podstawy krystalizacji– kinetyka procesu**

IV. Inne mechanizmy kontrolujące wzrost kryształów

Przykład I. Wzrost kryształów na dyslokacji śrubowej



Przykład II. Wzrost kryształów mechanizmem VLS (vapour-liquid-crystal)



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Podstawy krystalizacji– kinetyka procesu**

Iva. Inne mechanizmy kontrolujące wzrost kryształów

Przykład III. Krystalizacja kontrolowana odprowadzeniem ciepła ze strefy krystalizacji – wzrost dendrytyczny



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **Techniki otrzymywania monokryształów**

Warunki konieczne do wzrostu dużych kryształów:

- Minimalna ilość zarodków (jeden) = małe przeschłodzenie + zarodkowanie heterogeniczne (kontrolowane)
- Równomierne odprowadzanie ciepła ze strefy reakcji



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

1. Tyglowe - Metoda Bridgmana





NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

1. Tyglowe - Metoda Czochralskiego





NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

1. Tyglowe - Metoda Czochralskiego

- Wyciąganie monokryształu ze stopu
- Kryształy o wysokości do 50 cm i kilku cm średnicy
- Wysoka czystość i doskonałość monokryształów




NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

BARWA MONOKRYSZTAŁÓW KORUNDU

Nazwa	Barwa	Dodatki
leukoszafir	bezbarwny	-
rubin	czerwony	Cr
szafir	niebieski	Ti, Fe
topaz	żółty	Fe, Ni, Ti, Tl
szafir fioletowy	fioletowy	Mn, V
aleksandryt	zielony	V, Co

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

4. Krystalizacja z fazy gazowej

Warunki procesu:

- niskie stężenia (par),
- wysokie temperatury

stąd:

- wolne procesy krystalizacji,
- możliwość otrzymywania niezdefektowanych kryształów,
- małe wymiary (warstwy, proszki),
- podstawa technologii w elektronice.

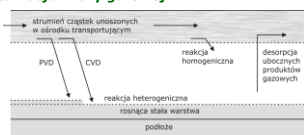


NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

4. Krystalizacja z fazy gazowej



PVD	CVD
metody wykorzystujące zjawiska fizyczne	metody wykorzystujące reakcje chemiczne
<ul style="list-style-type: none"> • parowania • sublimacji • rozpylania 	

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

CVD Chemiczna krystalizacja z fazy gazowej
(Chemical Vapor Deposition)

Warstwy osadzone są w wyniku reakcji chemicznej gazowych reagentów na ogrzonym podłożu

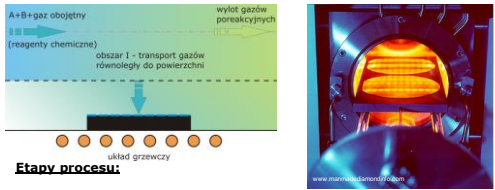


http://photosci.wiki.org/index.php/Title:Chemical_Vapor_Deposition

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

CVD Chemiczna krystalizacja z fazy gazowej
(Chemical Vapor Deposition)



Etapy procesu:

- Transport reagentów nad podłoże (od źródła w strumieniu gazów)
- Adsorpcja reagentów na podłożu
- Reakcja chemiczna np.: $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$
- Dyfuzja produktu po powierzchni do miejsc wzrostu warstwy
- Desorpcja produktów odpadowych

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

(PVD) Fizyczna krystalizacja z fazy gazowej
(Physical Vapor Deposition)

Techniki wykorzystujące przy nanoszeniu warstw zjawiska fizyczne takie jak parowanie, rozpylanie, itp.

Przykład układu do reaktywnego parowania (ARE):

- Układ znajduje się w wysokiej próżni;
- Bombardowanie metalu wiązką elektronów powoduje parowanie (rozpylanie) metalu, jednocześnie wytwarzając stan zimnej plazmy nad tygłem (targetem);
- W strefie plazmy wprowadza się gaz reaktywny, który przenosi strumień cząstek nad podłoże;
- Cząstki osadzają się na podłożu (ew. reagują z gazem azot) tworząc warstwę;

Inne techniki - wzbudzenie magnetronowe, platerowanie jonowe (wysokie napięcie)...

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Techniki otrzymywania monokryształów**

(PVD) Fizyczna krystalizacja z fazy gazowej (Physical Vapor Deposition)

REAKTOR PVD

obudowa
podłoże
elektroda ARE
tygiel
wprowadzanie gazów
do układu pompującego

Zastosowanie:
warstwy metali, TiN, TiC, TaC - narzędzia i elektronika

Zalety:

- niska temperatura procesu,
- wysoka przyczepność warstw do podłoża,
- wysokie gęstości

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Właściwości i zastosowanie monokryształów**

Cechy monokryształów

Zastosowanie monokryształów

- małe zdefektowania
- wysoka sztywność i twardość
- wysoka wytrzymałość
- kruchość
- przezroczystość (jonowe i kowalencyjne)
- izotropia właściwości
- rozszczepienie i załamanie światła

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Właściwości i zastosowanie monokryształów**

Zastosowanie monokryształów

- jubilerstwo,
- elementy maszyn i urządzeń,
- elektronika,
- optoelektronika.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

NAUKA O MATERIAŁACH

**Dziękuję.
Do zobaczenia
za tydzień.**

JERZY LIS
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
