МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ДОНБАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

К.А. Корсунов,
С.М. Сергієнко,
О.В. Мурга

ВСТУП ДО ФІЗИКИ ТВЕРДОГО ТІЛА

Курс лекцій

Рекомендовано вченою радою ДонДТУ

Алчевськ
2012

УДК 539.2
ББК 22.3
К 69

Корсунов Костянтин Анатолійович – к.т.н., доц. каф. прикладної фізики Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля ;
Сергієнко Сергій Миколайович – к.т.н., доц. каф. радіофізики Донбаського державного технічного університету;
Мурга Олена Владиславівна – ст. викл. каф. радіофізики Донбаського державного технічного університету.

Рецензенти:
П.І. Голубничий – д.ф.-м.н., проф. Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Луганськ);
С.В. Кара-Мурза – к.ф.-м.н., доц. Луганського національного університету ім. Т. Шевченка.

Рекомендовано вченою радою ДонДТУ
(Протокол № 9 від 24.12.2010 р.)

К69 **Корсунов К.А. та ін.**
Вступ до фізики твердого тіла: Курс лекцій /К.А. Корсунов, С.М. Сергієнко, О.В. Мурга. – Алчевськ: ДонДТУ, 2012. – 144 с.

ISBN 978-966-310-276-6

Конспект лекцій містить вступний курс фізики твердого тіла, що охоплює як основні уявлення теорії, так і її додатки до опису фізичних властивостей твердих тіл і процесів, що відбуваються в них. У тексті наведено наступні питання: теорія кристалічної гратки (включаючи роль дефектів, механічні властивості, дифузію), необхідні відомості з квантової механіки і на цій основі електронна теорія твердого тіла, елементи зонної теорії твердих тіл та її застосування до напівпровідників і металів.

УДК 539.2
ББК 22.3

ISBN 978-966-310-276-6

© К.А. Корсунов,
С.М. Сергієнко,
О.В. Мурга
© ДонДТУ, 2012
© дизайн обкладинки
О.М. Ульянов, 2012

ВСТУП

Дане видання необхідне для вивчення дисципліни «Вступ до фізики твердого тіла» студентами напряму підготовки 6.040204 «Прикладна фізика», а також дисциплін, пов'язаних з електронікою та мікросхемотехнікою, структурою та властивостями матеріалів, для студентів відповідного професійного спрямування. Наведений матеріал може також стати у пригоді при поглибленому вивчення розділу «Елементи фізики твердого тіла» дисципліни «Фізика» студентами технічних спеціальностей.

Курс лекцій складено у відповідності до робочої навчальної програми дисципліни «Вступ до фізики твердого тіла», яка вивчається студентами – радіофізиками факультету автоматизації та електротехнічних систем на третьому курсі в осінньому семестрі. Курс лекцій містить такі основні розділи: періодичні структури, дефекти в кристалах та механічні властивості твердих тіл, динаміка кристалічної гратки, зонна теорія кристалів, метали, напівпровідники.

Відомі навчальні посібники мають в собі всю інформацію з дисципліні «Вступ до фізики твердого тіла». Але матеріал в них не структуровано по важливості. Тому при їх початковому використанні у студентів виникають значні труднощі. Запропонований курс лекцій створено у відповідності до прийнятої на кафедрі радіофізики Донбаського державного технічного університету методики викладання вказаної дисципліни та базового принципу навчання. В ньому містяться основні положення, які необхідні для вивчення подальших дисциплін. Це полегшує орієнтацію студентів у складному матеріалі дисципліни «Вступ до фізики твердого тіла».

Автори виражають щиру вдячність рецензентам за цінні поради і критичні зауваження при рецензуванні рукопису.

ЛЕКЦІЯ 1. ПРЕДМЕТ ФІЗИКИ ТВЕРДОГО ТІЛА

Предметом фізики твердого тіла (ТТ) є вивчення складу твердих тіл, їх атомно-електронної структури, встановлення залежності між складом і структурою і різними фізичними властивостями, у першу чергу, кристалічних матеріалів.

Відомо, що речовини в природі можуть перебувати в чотирьох агрегатних станах: твердому, рідкому, газоподібному і плазмовому.

Критерієм різних агрегатних станів речовини є співвідношення величин $П_{min}$ і kT. Тут $П_{min}$ — найменша потенціальна енергія взаємодії молекул, kT – теплова енергія молекул.

Якщо:

$П_{min} << kT$ — газ,

$П_{min} \approx kT$ — рідина,

$П_{min} >> kT$ — твердий стан.

Тверді тіла володіють пружністю форми, тобто тверде тіло має здатність зберігати (при незмінній температурі і тиску) свою форму і розміри.

Тверді тіла можна розділити на кристалічні та аморфні.

Аморфні тіла можна розглядати як переохолоджені рідини з дуже високим коефіцієнтом в'язкості. Виявляється, у аморфних тіл можна спостерігати слабко виражену властивість плинності. Аморфні тіла за деякими властивостями і за будовою ближче підходять до рідини, тобто в аморфних тілах спостерігається «ближній порядок» в розташуванні атомів. Це призводить до значної ізотропності властивостей таких тіл. При нагріванні аморфних тіл немає яскраво вираженої температури плавлення, їх в'язкість зменшується поступово, тобто питома теплота плавлення у аморфних тіл

відсутня. Температура $T_п$, відповідна точці перегину П, називається температурою розм'якшення аморфного тіла (див. рис. 1.1).

Рисунок 1.1 – Залежність температури Т тіла від кількості отриманої ним теплоти Q

Кристалічні тіла характеризуються регулярністю внутрішнього розташування атомів, при цьому спостерігається «далекий порядок». Властивості кристалічних тіл:

– здатність самоогранятися;

– анізотропія теплових, електричних, оптичних, механічних та інших властивостей;

– фіксована температура плавлення $T_{пл}$ (див.рис.1.1).

Відзначимо, що структури з упорядкованим розташуванням атомів мають більш низьку енергію і тому більш стійкі, ніж при хаотичному розташуванні атомів.

Кристалічний стан – це рівноважний, найбільш стійкий стан твердого тіла.

Аморфна речовина мимовільно переходить в кристалічну, проте протилежний процес ніколи не спостерігається.

За типом хімічних зв'язків кристали класифікуються на іонні, ковалентні, металеві, молекулярні і кристали з водневими зв'язками.

Рідина є агрегатним станом речовини, проміжним між газоподібним і твердим. Рідина, подібно ТТ, володіє певним обсягом, а подібно газам, приймає форму судини. Характер розташування часток рідини проміжний між газом і ТТ. У рідинах має місце «ближній порядок» в розташуванні часток, тобто їх впорядковане розташування повторюється на відстанях, порівнянних з міжатомними. Теорія рідини до теперішнього часу повністю не розвинена. Розробка ряду проблем у дослідженні складних властивостей рідини належить Я. І. Френкелю: кожна молекула протягом деякого часу коливається біля положення рівноваги, після чого стрибком переходить у нове положення.

Полімери – органічні аморфні тіла, молекули яких складаються з великого числа однакових довгих молекулярних ланцюжків, з'єднаних хімічними (валентними) зв'язками.

До полімерів відносяться природні та штучні органічні речовини. Полімери мають міцність і еластичність. Це пояснюється тим, що довгі молекулярні ланцюжки можуть при деформації або згортатися в щільні клубки, або витягатися в прямі лінії. Еластичність полімерів проявляється тільки в певному інтервалі температур, нижче якого вони стають твердими і тендітними, а вище – пластичними.

Теорія полімерів до теперішнього часу повністю не розроблена.

ЛЕКЦІЯ 2. ПЕРІОДИЧНІ СТРУКТУРИ

2.1 Хімічний зв'язок та кристалічна структура

2.1.1 Види хімічного зв'язку

Можна зробити класифікацію кристалів відповідно до фізичної природи сил, що діють між атомами (молекулами або іонами) кристала. Існують наступні види хімічного зв'язку:

– зв'язок Ван-дер-Ваальса;
– іонний (полярний, гетерополярний) зв'язок;

– ковалентний (валентний, гомеополярний) зв'язок;
– металевий зв'язок;
– водневий зв'язок.

Зв'язок Ван-дер-Ваальса існує завжди в будь-яких матеріалах і зумовлений диполь-дипольною взаємодією. Диполь-дипольна взаємодія виникає як у випадку, коли атом має постійний дипольний момент, так і у випадку, коли постійний дипольний момент відсутній; при цьому взаємодія здійснюється завдяки наведеному дипольному моменту. Наведений дипольний момент обумовлений рухом електронів в атомі, а також тепловим рухом всіх електронів. Зв'язок Ван-дер-Ваальса є слабким зв'язком. Енергія зв'язку $E_{зв}$ ~ 104 Дж / моль ($E_{зв}$ називають когезіонною енергією).

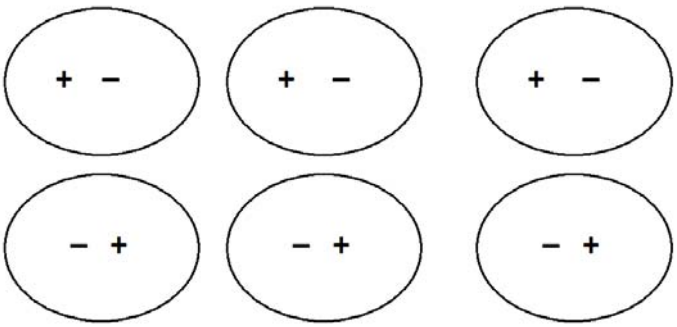


Рисунок 2.1 – Полярні молекули

Якщо молекули даної речовини є електричними диполями, то сили електростатичної взаємодії між ними будуть прагнути розташувати молекули в певному порядку, якому відповідає мінімум потенціальної енергії системи (див. рис. 2.1). Такий тип взаємодії полярних молекул називається орієнтаційний. Тепловий рух молекул прагне порушити впорядковане розташування молекул, тому енергія орієнтаційної взаємодії зменшується з підвищенням температури.

Індукційна або поляризаційна взаємодія обумовлена виникненням у неполярних молекул наведеного дипольного моменту під впливом зо-

внішнього електричного поля (наприклад, при наближенні полярної молекули). Енергія індукційної взаємодії не залежить від температури.

Дисперсійна взаємодія виникає при збігу миттєвих дипольних моментів, при цьому атоми притягуються (див. рис. 2.2а), якщо ж миттєві дипольні моменти орієнтовані протилежно, то виникають сили відштовхування (див. рис. 2.2б). Енергетично більш вигідною є конфігурація, відповідна тяжінню атомів.

а – атоми притягуються б – атоми відштовхуються

Рисунок 2.2 – Ілюстрації виникнення взаємодій між атомами

Зазначимо, що сили Ван-дер-Ваальса є більш короткодіючими, ніж кулонівські сили: $F_k \sim r^{-2}$, $F_{vdv} \sim r^{-7}$.

Іонний зв'язок виникає між двома іонами протилежного знака і носить кулонівський характер. Іонний зв'язок відноситься до сильного зв'язку. Енергія зв'язку $E_{зв} \sim 10^6$ Дж/моль.

Ковалентний зв'язок виникає завдяки усуспільненню сусідніми атомами валентних електронів з протилежними спінами до утворення стійкої електронної конфігурації (див. рис. 2.3). Зв'язок між атомами утворюється за рахунок обмінної енергії, яка в даному випадку негативна і призводить до того, що енергія утвореної системи знижується. Ковалентний зв'язок має такі властивості: спрямованість і насиченість. Спрямованість означає появу електронної щільності, відмінної від нуля, в певних напрямках. Насиченість означає, що кількість найближчих су-

сідів суворо фіксована і обмежена. Ковалентний зв'язок відноситься до сильного зв'язку. Енергія зв'язку $E_{зв}$~10^6 Дж/моль.

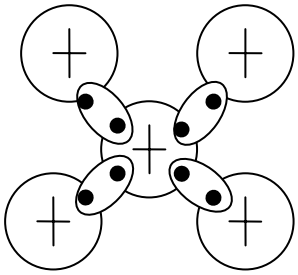
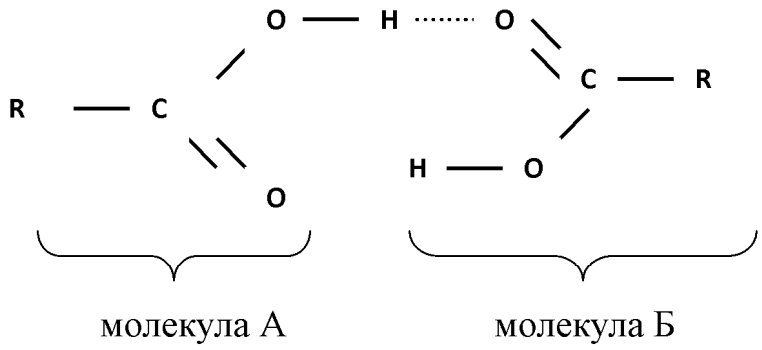


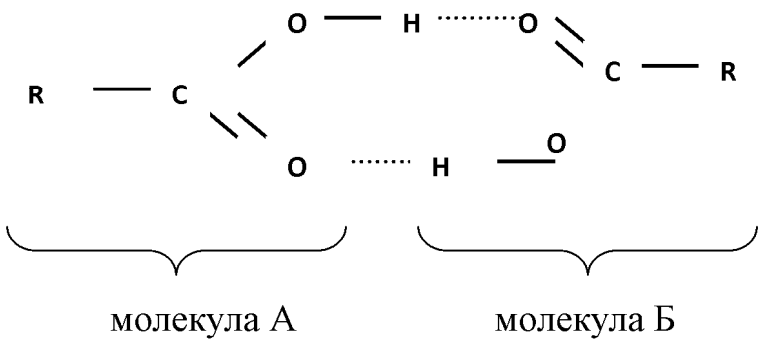
Рисунок 2.3 – Приклад ковалентного зв'язку

Металевий зв'язок може розглядатися як граничний випадок ковалентного зв'язку. При металевому зв'язку кількості валентних електронів недостатньо для утворення валентного зв'язку, але кожен з валентних електронів настільки слабко пов'язаний з ядром, що усуспільнюється всім кристалом. Електрони утворюють електронний газ, щільність якого однакова у всіх точках кристала. Зв'язок є кулонівським, взаємодія здійснюється між рівномірно розподіленим електронним зарядом і позитивними іонами. Металевий зв'язок – сильний зв'язок. Енергія зв'язку $E_{зв}$~10^6Дж/моль.

Водневий зв'язок між двома молекулами здійснюється водневим атомом, який, будучи хімічно пов'язаний з однією молекулою (наприклад, через гідроксил), одночасно взаємодіє з атомом кисню іншої молекули. Такий зв'язок представлений на рисунку 2.4. Він може бути як одинарним, так і подвійним.



а – одинарний зв'язок



б – подвійний зв'язок

Рисунок 2.4 – Приклад водневого зв'язку між двома молекулами

Тут R – вуглеводневий радикал. Водневі зв'язки спостерігаються не тільки в конденсованих (твердому і рідкому) станах, але також і в газоподібному. Енергія водневого зв'язку майже на порядок вище енергії зв'язку, зумовленої силами Ван-дер-Ваальса.

Незалежно від природи сил, що виникають при зближенні часток, загальний характер їх взаємодії залишається однаковим: на відносно великих відстанях з'являються сили тяжіння, що збільшуються зі зменшенням відстані r між частками; на малих відстанях виникають сили відштовхування, які зі зменшенням відстані r збільшуються значно швидше, ніж сили тяжіння. Найбільш поширеною є формула запису енергії взаємодії у вигляді:

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}, \qquad (2.1)$$

де n < m;

r – відстань між частками.

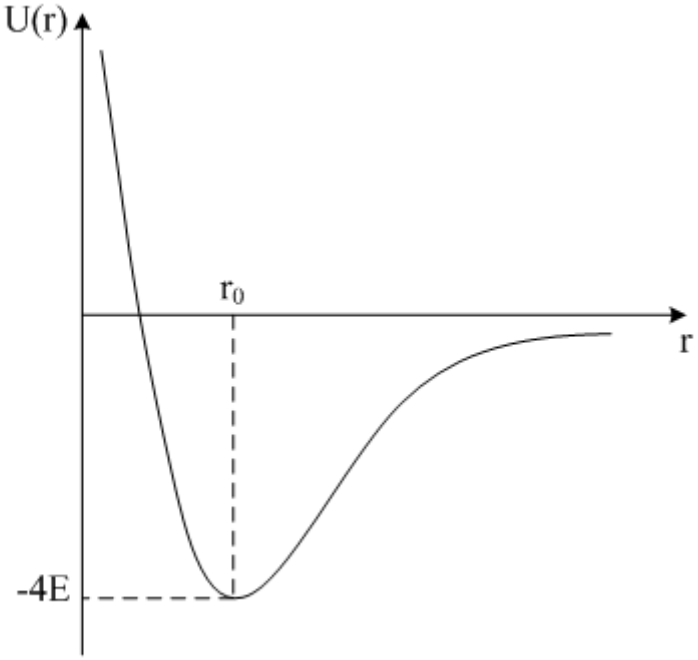


Рисунок 2.5 – Графік залежності U(r)

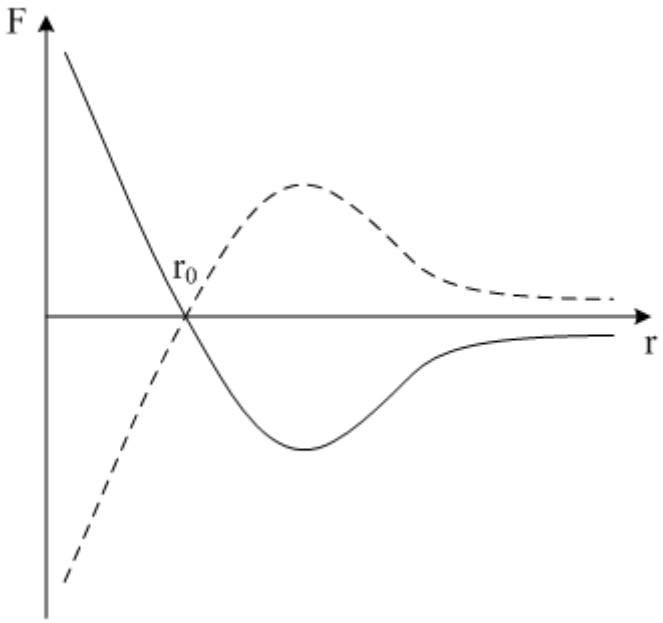


Рисунок 2.6 – Графік залежності F(r)

Перший доданок відповідає силам тяжіння, а другий – силам відштовхування. Графік залежності U (r) наведено на рисунку 2.5.

Сила взаємодії визначається наступним чином:

$$F = -\frac{\partial u}{\partial r}. \qquad (2.2)$$

При $r = r_0$ сили взаємодії перетворюються на нуль (див. рис. 2.6).

Відзначимо, що однією з найбільш часто зустрічаємих функцій U (r) є потенціал Ленарда-Джонса (у безмірній формі):

$$U(r) = 4E[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^{6}], \qquad (2.3)$$

де σ — ефективний діаметр;

4E — значення U(r) при $r = r_0$.

2.1.2 Вид хімічного зв'язку і структура простих речовин

Ван-дер-ваальсівський зв'язок є найбільш універсальним. Він проявляється в чистому вигляді при взаємодії нейтральних атомів і молекул, що мають заповнені внутрішні електронні оболонки. Зокрема, цей зв'язок реалізується в кристалах інертних газів. Оскільки зв'язок Ван-дер-Ваальса слабкий, то температура плавлення кристалів інертних газів низька. При зв'язку Ван-дер-Ваальса електронні конфігурації атомів стійкі, тому кристали інертних газів не мають електронної та іонної провідностей, не теплопровідні. Атоми в кристалах інертних газів можна моделювати пружними кулями. Кристалічна структура є щільно упакованої структурою.

Види щільно упакованих структур:

– гексагональна щільноупакована (ГЩУ);
– кубічна гранецентрована (ГЦК);
– кубічна об' ємноцентрована (ОЦК).

До металів належать елементи I, II і частково III груп таблиці Менделєєва. Оскільки при металевому зв'язку іони можна розглядати як

пружні кулі, то для металів можливі щільно упаковані структури (ГЩУ, ГЦК, ОЦК). Наявність рівномірно розподіленої щільності електронів призводить до високої електронної провідності металів. Оскільки металевий зв'язок сильний, то температура плавлення висока. Метали пластичні і ковкі.

Спрямованість і насиченість валентного зв'язку визначають структуру простих кристалів. Насиченість призводить до обмеженого числа найближчих атомів.

Структура з тетраедричним оточенням атома носить назву алмазоподібної. Елементи IV групи кристалізуються в алмазоподібні структури.

Алмазоподібні структури (див. рис. 2.7) можуть бути отримані з кількох ОЦК граток, зміщених на чверть просторових діагоналей.

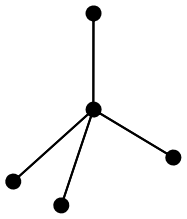


Рисунок 2.7 – Приклад алмазоподібної структури

Для елементів V групи характерна структура з утворенням атомних шарів. Між шарами виникає зв'язок Ван-дер-Ваальса. Для елементів VI групи характерна структура у вигляді ланцюжків. Елементи VII групи (наприклад, йод) мають гратки, утворені атомами, розташованими парами, які зв'язуються між собою силами Ван-дер-Ваальса. Для валентних кристалів число найближчих сусідів (координаційне число) атома може бути визначено за формулою:

$$K = 8 - N, \tag{2.4}$$

де N — число валентних электронів.

В елементах III групи зв'язок носить проміжний характер між металевим і валентним. Характерна структура – ОЦК.

Для валентних кристалів характерно:

– висока температура плавлення;

– крихкість;

– відсутність іонної складової провідності і поява електронної провідності при високих температурах.

2.1.3 Вид хімічного зв'язку і структура сполук

Іонний зв'язок реалізується між елементами I та VII груп: A_1B_7 (A_IB_{VII}). Сполуки A_1B_7 кристалізуються в кубічних структурах (ОЦК і ГЦК), де уздовж будь-якої атомної лінії відбувається чергування позитивних і негативних іонів.

При з'єднання іонів однакового розміру (LiF) щільній упаковці відповідають дві ГЦК гратки, зміщені на половину постійної гратки. Якщо з'єднуються іони різних розмірів (LiI), то граничній щільній упаковці відповідає ОЦК структура.

Для іонних сполук характерно:

– висока температура плавлення;

– крихкість;

– відсутність електронної складової провідності;

– при високих температурах виникає іонна складова провідності, обумовлена дефектами кристала.

Сполуки A_2B_6 відносяться до змішаних, володіють часткою іонних зв'язків і часткою валентних зв'язків. Між іонами з'являється електронна густина, відмінна від нуля. З'єднання A_2B_6 кристалізується в структурах, близьких до структур валентних кристалів.

Сполуки A_3B_5 за своїми властивостями близькі до кристалів IV групи, тобто зв'язок майже повністю валентний. З'єднання A_3B_5 кристалізуються в алмазоподібних структурах.

Для всіх валентних сполук характерно:

– висока температура плавлення;

– відсутність іонної складової провідності;

– виникнення електронної складової провідності при високих температурах.

2.1.4 Явище поліморфізму

Деяким твердим тілам властива не одна, а дві і більше кристалічні структури, стійкі при різних температурах і тисках. Такі структури називаються поліморфними формами або модифікаціями речовини, а перехід від однієї форми до іншої – поліморфним перетворенням.

Поліморфні модифікації прийнято позначати грецькими буквами: модифікацію, стійку при нормальній і низькій температурі, позначають буквою α; модифікації, стійкі при більш високих температурах – літерами β, γ, δ і т.д.

Перехід від однієї модифікації в іншу супроводжується виділенням або поглинанням теплоти перетворення і тому є фазовим переходом першого роду.

2.2 Кристалічна гратка

2.2.1 Просторова гратка

У кристалі твердого тіла є упорядковане розташування складових його частин, яке грунтується на періодичному тривімірному повторенні елементарних об’єктів.

В ідеальних кристалах атоми займають постійні позиції. Кожна довільно обрана частка суворо впорядкованим чином оточена іншими час-

тками (див. рис. 2.8). Однак ця умова не може бути реалізована, тому що кристали навіть при абсолютному нулі температури мають певну енергію. Через наявність нульової енергії не існує постійних атомних положень. При більш високих температурах коливання атомів відносно положення рівноваги посилюються. При вивченні структури кристалів зазвичай нехтують цими коливаннями і розглядають лише положення рівноваги.

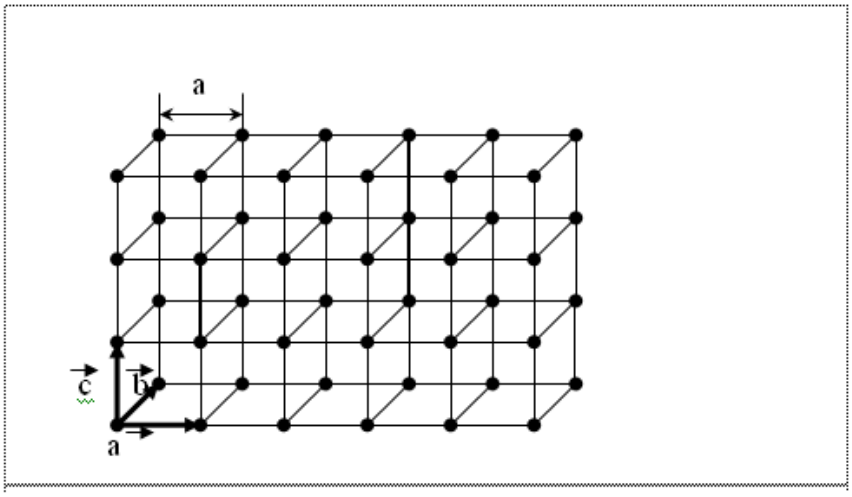


Рисунок 2.8 – Ідеальна кристалічна гратка

Модель реального кристала – кристалічна (просторова) гратка. Побудова кристалічної гратки можна здійснити шляхом періодичної трансляції атома (символічно зображуваного точкою) вздовж координатних осей. При переміщенні вихідного атома на трансляційний вектор $\vec{a}$ вийде ряд точок, званий <u>одновимірною</u> граткою. Переміщення в другому напрямку відповідає вектору трансляції $\vec{b}$, при цьому виходить <u>двовимірна</u> гратка. При трансляційному переміщенні атома по третьій осі утворюється <u>тривимірна</u> або <u>просторова</u> гратка.

Таким чином, вводять три вектори трансляцій кристалічної гратки – $\vec{a}, \vec{b}$ та $\vec{c}$. Вектор $\vec{T}$, який визначає положення в просторі будь-якого

вузла кристалічної гратки щодо іншого такого ж вузла і створює всю кристалічну гратку, задається рівністю:

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}\ , \qquad (2.5)$$

де n_1, n_2, n_3 – довільні цілі числа.

Вектор $\vec{T}$ називається вектором прямої гратки (вектором трансляції).

Вектори $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ визначають елементарний осередок (див. рис. 2.9). Елементарний осередок, що містить тільки один вузол гратки, називається примітивним. Вибір векторів $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ і, отже, елементарного осередку не є однозначним.

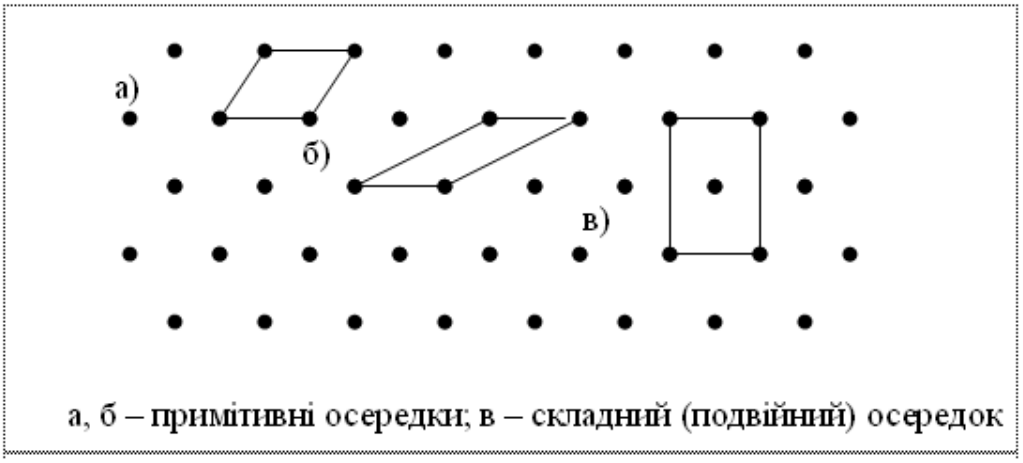


Рисунок 2.9 – Елементарні осередки

Розрізняють прості гратки (гратки Браве) та гратки з базисом. Якщо в осередку знаходиться один атом, то можна сумістити вузол гратки з цим атомом. У цьому випадку гратка називається граткою Браве.

Осередок можна побудувати таким чином, щоб він був центрально – симетричним (осередок Вігнера-Зейтца). При цьому він захоплює області простору, найбільш близько розташовані до даного вузла. Осередок Вігнера-Зейтца будується наступним чином: необхідно розділити навпіл прямі, що з'єднують вузол гратки з сусідніми вузлами, перпенди-

кулярними до них площинами (див. рис. 2.10). Отриманий таким чином осередок є осередком найменшого обєму.

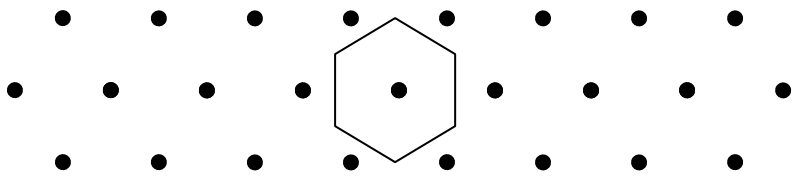


Рисунок 2.10 – Приклад побудови осередку Вігнера – Зейтца

Якщо в осередку знаходяться кілька атомів, гратку можна представити у вигляді декількох простих граток, вставлених одна в одну (див. рис. 2.11).

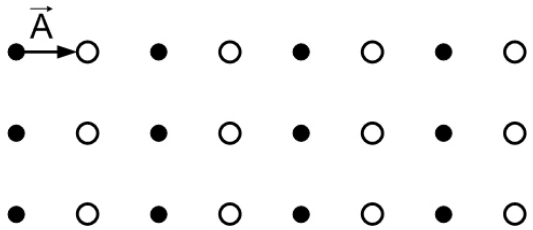


Рисунок 2.11 – Приклад гратки з базисом

При цьому гратка описується векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ і базисними векторами, що визначають зміщення додаткових простих граток відносно гратки з векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Гратка такого виду називається <u>граткою з базисом</u>. Такі структури описують або кількома простими гратками, зміщеними за певним законом, або гратками з базисом (базис складають різні атоми). Прикладом може служити гратка алмазу (тривимірна гратка з базисом).

2.2.2 Кристалічні системи

Крім трансляційної симетрії кристалічна гратка може володіти й іншими елементами симетрії, наприклад, центром симетрії. За симетрії

примітивних граток всі кристали поділяються на сім кристалічних систем (під симетрією розуміється точкова симетрія).

Основи вивчення геометрії кристалів були розроблені в 1848 році французьким кристалографом О. Браве. Ним було відзначено, що з будь-якого примітивного осередку, за винятком гексагонального, можна виділити паралелепіпед, що містить всі ті елементи симетрії (за винятком трансляційних), що і гратка в цілому. Найменший з таких паралелепіпедів називається паралелепіпедом Браве. Браве довів, що можуть існувати 6 типів примітивних граток, для яких паралелепіпед Браве – примітивний. Якщо до них приєднати гексагональну гратку, то вийде 7 типів граток, що охоплюють всі можливі комбінації елементів симетрії граток Браве. Центрування граней і об'ємів паралелепіпедів Браве не змінює симетрію гратки. Однак воно призводить до появи ще 7 нових типів граток Браве. Таким чином, існує 14 типів граток Браве, що розподіляються по 7 кристалічним системам (сингоніям).

Кубічна система. Гратки цієї системи найбільш симетричні. Паралелепіпедом Браве є куб. Існує три типи граток Браве кубічної системи: проста (P), об'емноцентрована (I) і гранецентрованна (F) (див. рис. 2.12). Довжина ребра куба для всіх трьох кубічних граток є єдиним просторовим параметром гратки. Цю довжину називають постійною гратки і позначають a. Гратки цієї системи найбільш симетричні.

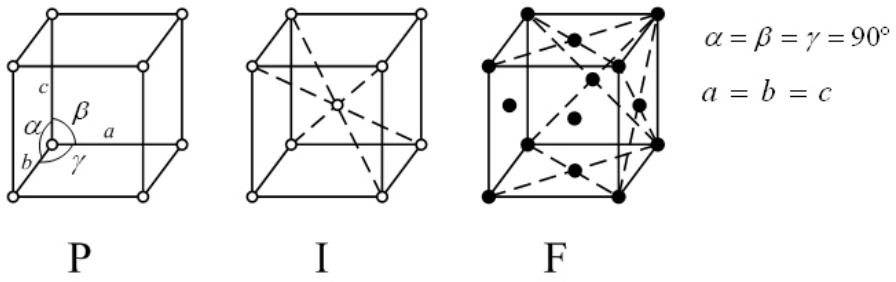


Рисунок 2.12 – Гратки Браве кубічної системи

Тетрагональна (або квадратна) система. Паралелепіпед Браве має форму прямої квадратної призми. Поряд з простою граткою (P) існує

об'емноцентрована гратка (I) (див. рис. 2.13). Тетрагональна гратка визначається двома параметрами: довжиною сторони а квадратної основи паралелепіпеда Браве і його висотою с.

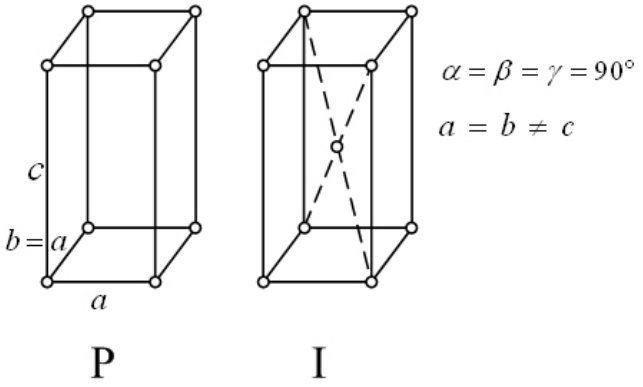


Рисунок 2.13 – Гратки Браве тетрагональної системи

Гексагональна система. Її гратка позначається Н (див. рис. 2.14). Для кристалів цієї системи поняття паралелепіпеда Браве втрачає сенс. Основний паралелепіпед має форму прямої призми, основою якої служить ромб з гострим кутом 60^0. Однак такий паралелепіпед не передає симетрію просторової гратки. Для досягнення цього три таких паралелепіпеда з'єднують разом, щоб вони утворювали правильну шестигранну призму, яка повністю характеризує симетрію гратки. Гексагональна гратка визначається двома параметрами: довжиною сторони основи а і висотою призми с.

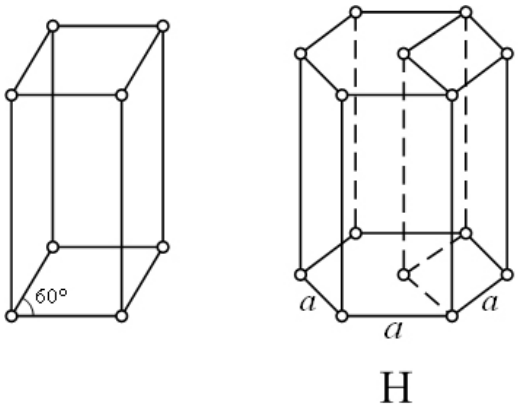
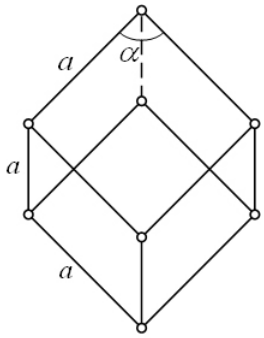


Рисунок 2.14 – Гратки Браве гексагональної системи

Ромбоедрична система (R). Паралелепіпед Браве має форму ромбоедра (див. рис. 2.15). Останній можна отримати шляхом рівномірного розтягування або стиснення куба в напрямку його просторової діагоналі. Гратка є простою. Вона характеризується двома параметрами: довжиною ребра a паралелепіпеда Браве і кутом α між ними. Така сингонія називається тригональною.



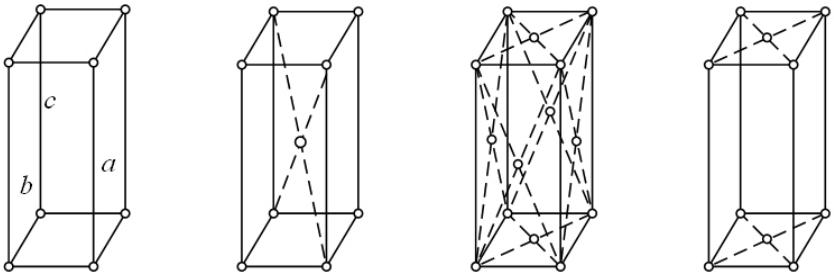
R

$a = b = c$

$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$

Рисунок 2.15 – Гратка Браве ромбоедричної системи

Ромбічна (або ортогональна) система. Паралелепіпед Браве – прямокутний з трьома різними довжинами ребер a, b, c, які є параметрами гратки. Існує 4 типи граток Браве цієї системи: проста (P), об'ємноцентрована (I), гранецентрована (F) і базоцентрована (C), які представлені на рисунку 2.16.



P I F C

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

$a \neq b \neq c$

Рисунок 2.16 – Гратки Браве ромбічної системи

Моноклінна система. Паралелепіпедом Браве є прямий паралелепіпед, основою якого є довільний паралелограм (див. рис. 2.17). Моноклінна система характеризується чотирма параметрами – довжинами a, b, c ребер паралелепіпеда Браве і кутом γ між двома з них (інші кути прямі). Існують проста (P) і базоцентрована (C) гратки Браве.

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ, a \neq b \neq c$$

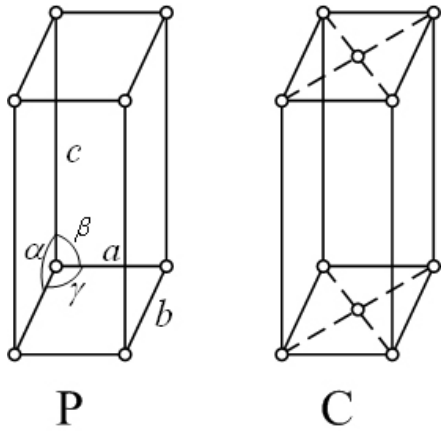


Рисунок 2.17 – Гратки Браве моноклінної системи

Триклінна система. Гратки цієї системи тільки прості (P). Паралелепіпед Браве може бути будь-якої форми (див. рис. 2.18). Гратки цієї системи характеризуються найменшим ступенем симетрії. Параметрами гратки є довжини ребер паралелепіпеда a, b, c, і кути між ними – α, β, γ.

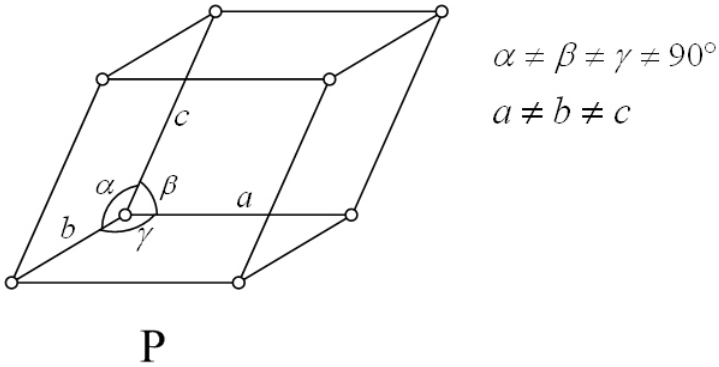


Рисунок 2.18 – Гратка Браве триклінної системи

Належність гратки Браве до якої-небудь кристалічної системи однозначно визначається числом і характером осей симетрії.

Для кристалів існують тільки осі симетрії 2-го, 3-го, 4-го і 6-го порядків. Інші осі в кристалічній гратці неможливі. Класифікація і загальна кількість осей симетрії для різних кристалічних систем наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Кількість осей симетрії кристалічних систем

Системи	Кількість осей симетрії				Загальна кількість осей симетрії
	2-го	3-го	4-го	6-го	
Кубічна	6	4	3	-	13
Тетрагональна	4	-	1	-	5
Гексагональна	6	-	-	1	7
Ромбоедрична	3	1	-	-	4
Ромбічна	3	-	-	-	3
Моноклінна	1	-	-	-	1
Триклінна	-	-	-	-	-

Правила вибору форми і розміру осередку по Браве:

– симетрія елементарного осередку повинна бути такою ж, як і симетрія просторової гратки;

– елементарний осередок повинен мати найбільшу кількість прямих кутів;

– при дотриманні першої і другої умов об’єм осередку повинен бути найменшим.

2.3 Симетрія кристалів

Симетрія тіла виражає властивості його поєднуватися з самим собою за певних переміщень, званих перетвореннями або операціями си-

метрії. Ці переміщення не повинні супроводжуватися розтягненнями, стисненнями, зсувами та іншими деформаціями, при яких змінюються відстані між частками тіла. До перетворень симетрії відносяться:

– паралельне перенесення всіх точок тіла на певну відстань (трансляція);

– поворот тіла навколо деякої осі на певний кут;

– відображення в площині;

– інверсія або відображення в точці, а також всі комбінації таких перетворень.

Певні геометричні точки, прямі й площини, симетрично розташовані відносно тіла, називаються його елементами симетрії. До них відносяться: вісь симетрії, площина симетрії, дзеркально – поворотні осі, центр симетрії і т.д. Сукупність усіх елементів симетрії тіла називається його групою симетрії. Групи симетрії, що містять лише операції відображення, повороту та інверсії, але не містять трансляцій, називаються точковими групами. Такі групи залишають на місці, принаймні, одну точку тіла і описують симетрію кінцевих фігур: атомів, молекул. Групи симетрії, що містять поряд з перерахованими операціями, також трансляції, описують симетрію нескінченних систем з періодичною структурою. Вони називаються просторовими групами.

Розглянемо наступні види симетрії:

– операція відображення в точці (інверсія) позначається С;

– операція дзеркального відображення (відображення в площині) позначається Р;

– якщо тіло переходить саме в себе при повороті на кут $\varphi_n = \frac{2\pi}{n}$ (n=2, 3, 4, 6) навколо деякої осі, то ця вісь називається поворотною віссю або віссю симетрії n-го порядку, позначається ця операція L_n;

– операція повороту тіла навколо нерухомої осі на кут $\varphi_n = \frac{2\pi}{n}$ з одночасним відображенням в площині, перпендикулярної до цієї осі, називається дзеркально – поворотним перетворенням, а вісь – дзеркально-поворотною віссю n-го порядку, позначається S_n (див. рис. 2.19).

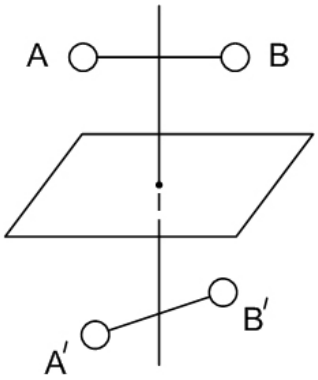


Рисунок 2.19 – Приклад дзеркально – поворотного перетворення

Якщо ж при повороті навколо деякої осі на кут $\varphi_n = \frac{2\pi}{n}$ слідує операція відображення в точці, то таку вісь називають інверсної віссю n-го порядку і позначають L_{ni}.

Розглянуті види симетрії відносяться до точкових груп. Якщо до точкової симетрії додати трансляцію, отримаємо ще дві можливі складові операції:

– площиною дзеркального ковзання називається така площина, при відображенні в якій і одночасному зміщенні на певну відстань у напрямку, паралельному цій площині, гратка поєднується сама з собою;

– гвинтовою віссю n-го порядку називається пряма, при повороті навколо якої на кут $\varphi_n = \frac{2\pi}{n}$ і одночасному паралельному зсуві вздовж неї гратка поєднується сама з собою.

Слід зазначити, що можливі як ліво – так і правостороння гвинтові осі. Це явище є окремим випадком енантіоморфізма кристалів. Енантіо-

морфізм аналогічний дзеркальній ізомерії молекул. Він полягає в тому, що існують кристалічні гратки, які є дзеркальними зображеннями одна одної, і до того ж такі, що вони не можуть бути суміщені одна з одною ніякими поворотами в просторі (див. рис. 2.20). Енантіоморфізм можливий лише для граток, що не містять площин, центрів і дзеркально – поворотних осей симетрії. Дзеркальні ізомери називаються стереоізомерами, а саме явище отримало назву дзеркальної ізомерії. Воно було відкрито Пастером.

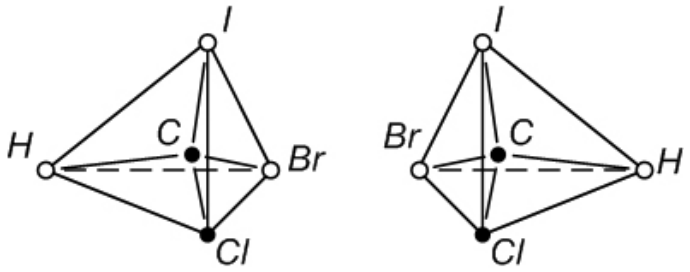


Рисунок 2.20 – Стереоізамери CHClBrI

Примітивні гратки, з яких складається складна кристалічна гратка, можуть істотно відрізнятися від неї своєю симетрією. Наприклад, якщо примітивна гратка (а) має поворотну вісь 4-го порядку, то складна сітка (б), що складається з трьох примітивних грат, буде мати вісь 2-го порядку, тобто симетрія знижується (див. рис. 2.21).

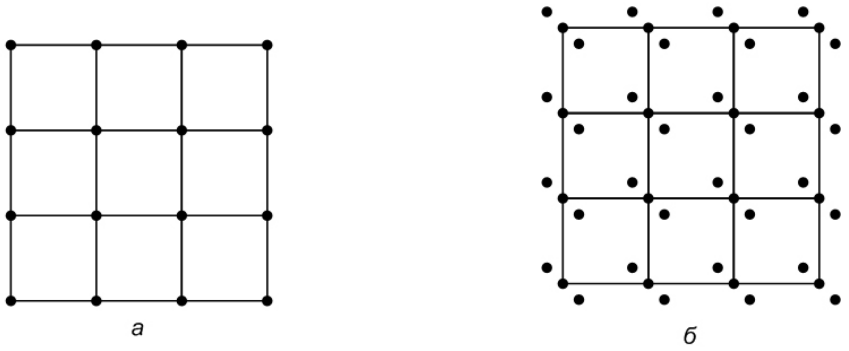


Рисунок 2.21 – Приклад зниження порядку складної гратки, що складається з трьох примітивних граток

2.4 Просторові групи і кристалічні класи

Таким чином, просторові групи найбільш повно характеризують симетрію внутрішньої будови кристалів. Як показав в 1890 році на основі геометричних міркувань російський кристалограф і мінералог Є.С. Федоров, може існувати всього 230 різних просторових груп, які розподіляються по кристалічним системам наступним чином: кубічна – 36, тетрагональна – 68, гексагональна – 27, ромбоедрична – 59, моноклінна – 13, триклінна – 2, ромбічна – 25.

Серед 230 просторових груп 11 пар відрізняються тільки напрямком обертання гвинтових осей, це – енантіоморфні групи. Мабуть, не всі просторові групи Федорова реалізуються в природі, оскільки для 53 груп поки не знайдено жодного кристала.

У ряді випадків кристалічні тіла розглядають як суцільні середовища (континуум), що характеризуються певними макроскопічними параметрами. У вченні про кристали континуум слід розглядати як граничний випадок кристалічної гратки. Однак континуум має властивості однорідності та анізотропії.

Однорідність означає, що всі точки середовища абсолютно ідентичні.

Анізотропія означає, що властивості кристалів в різних напрямках різні. Але в деяких напрямках вони можуть бути однаковими. Тоді говорять про наявність симетрії кристала, що розглядається як континуум. Специфічність континууму полягає в тому, що в ньому зникає різниця між простими і гвинтовими осями симетрії, а також між простими площинами симетрії та площинами дзеркального ковзання.

Для континууму залишаються тільки наступні елементи симетрії: центр, площина, поворотні і дзеркально-поворотні осі симетрії. Сукупність усіх цих елементів симетрії кристалічної гратки, як континууму, називається її класом.

Можуть існувати 32 кристалічних класи: кубічна – 5, тетрагональна – 7, гексагональна – 7, ромбоедрична – 5, ромбічна – 3, моноклінна – 3, триклінна – 2.

2.5 Позначення вузлів, площин і напрямків у кристалі

Анізотропія кристалів призводить до необхідності введення певної системи в позначенні вузлів, вузлових площин і напрямків в кристалі.

Виберемо систему координат, осі яких збігаються з трьома ребрами елементарної кристалічної гратки, початок координат знаходиться в одному з вузлів гратки, в якому перетинаються ці ребра, а осьові одиниці відповідають довжині ребер кристалічного осередку. Тобто масштаб по осі *x* буде a, по осі *y* — b і по *z* — c (див. рис. 2.22).

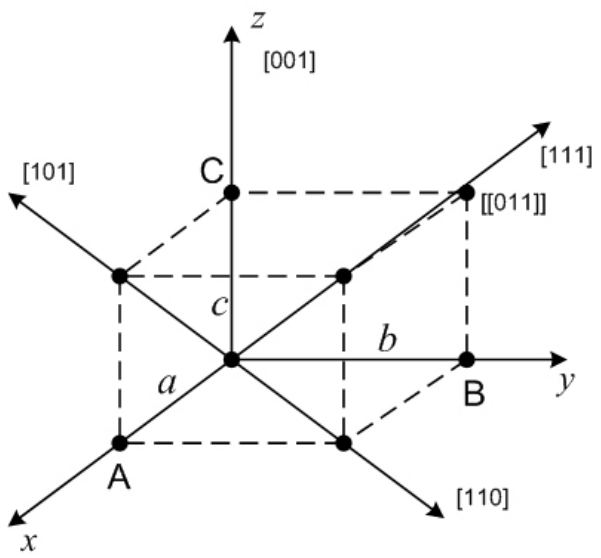


Рисунок 2.22 – Система координат
элементарного кристалічного осередку

Різномасштабність осей координат цілком виправдовує себе, тому що дозволяє ввести найбільш раціональну систему індексів.

Індекси вузлів записуються в подвійних квадратних дужках [[mnp]]. Для від'ємних індексів над буквою ставиться знак мінус, наприклад, $\overline{m}$.

Вузловою лінією називається пряма, на якій розташовано безліч атомів. Для указання напряму будь-якої вузлової лінії кристалічної гратки достатньо вказати різниці координат двох сусідніх ідентичних вузлів, що лежать на цій лінії. Перший вузол зазвичай поміщають на початку координат (для чого досить через початок координат провести пряму, паралельну напрямку, що розглядався). Отримані таким шляхом цілі числа називають індексами напрямків і укладають в квадратні дужки [mnp]. Індекси напрямків задають не одну пряму в кристалі, а сімейство паралельних прямих. Зміна всіх індексів на зворотні за знаком $[\overline{m}\,\overline{n}\,\overline{p}]$ означає той же самий напрямок в кристалі. Всі напрямки даного типу позначаються $\langle mnp \rangle$.

Кристалічною або вузловою площиною називається всяка площина, в якій знаходиться безліч атомів гратки. Положення будь-якої площини в просторі визначається трьома точками. У вибраній системі координат зручно в якості трьох опорних точок взяти точки перетину заданої площини з осями координат.

Нехай визначаєма вузлова площина перетинає осі координат в точках A, B і C, і відсікає по осях відрізки довжиною m, n, p, виражені в осьових одиницях (m = OA/a; n = OB/b; p = OC/c) . Складемо відношення зворотних величин осьових відрізків 1/m:1/n:1/p і виразимо його через відношення трьох найменших чисел h, k, l,тобто h:k:l=1/m:1/n:1/p.

Для знаходження індексів h, k, l потрібно відношення 1/m:1/n:1/p привести до найменшого спільного знаменника і відкинути його. Трійку чисел (hkl) називають індексами Міллера.

Якщо площина паралельна одній з осей, то відповідний індекс Міллера дорівнює нулю. Якщо площину перетинає вісь при від'ємному значенні координати, то над відповідним індексом ставлять знак мінус.

Індекси Міллера (hkl) задають не якусь певну площину, а сімейство паралельних площин, тобто вони визначають кристалографічну орієнтацію площини. Цілком очевидно, що площини (hkl) і $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ належать одному сімейству (вони паралельні).

Для кубічної системи (див. рис. 2.23) грань куба (100), (010), (001) називається площиною куба; площина (110), що проходить через діагоналі граней, називається площиною ромбічного додекаедра; а площина (111) називається площиною октаедра.

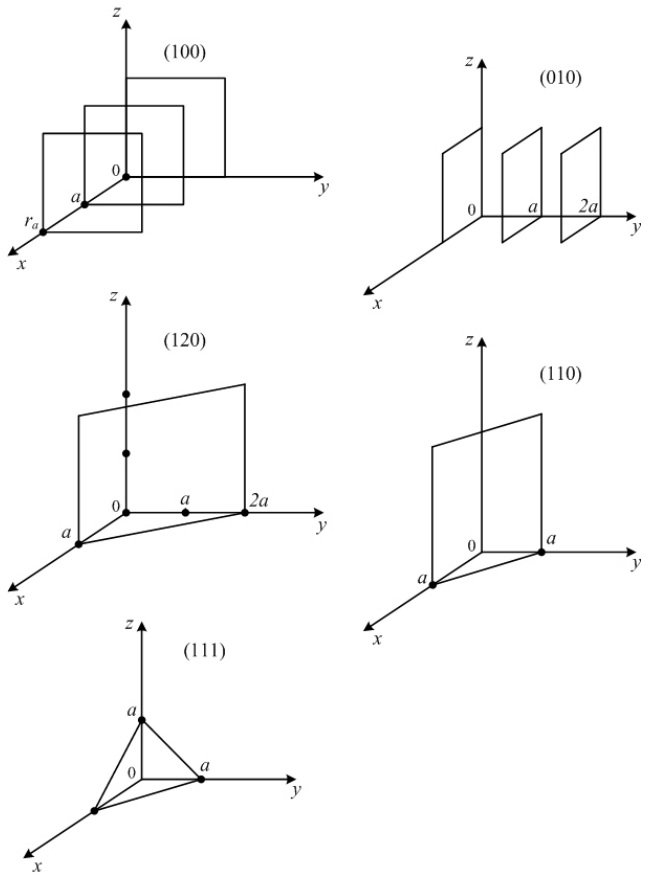


Рисунок 2.23 – Приклад площин для кубічної системи

Деякі площині, що розрізняються за індексами Міллера, є еквівалентними в кристалографічному і фізичному сенсі. Наприклад, в кубічній системі еквівалентними є грані куба (100), (010), (001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$. Кристалографічна еквівалентність їх виявляється в тому, що ці площини поєднуються одна з одною при повороті навколо однієї з осей координат на кут, кратний 90^0. Фізична еквівалентність полягає в тому, що всі ці площини мають однакову структуру в розташуванні вузлів гратки, а, отже, і однакові фізичні властивості. Сімейство еквівалентних площин позначається фігурними дужками. Символом {100} позначається все сімейство граней куба (100), (010) і т.д.

Відзначимо, що в кубічній системі напрям [mnp] перпендикулярний площині (hkl), якщо $h = m$, $k = n$, $l = p$. У кристалах нижчої симетрії ця закономірність не дотримується.

Індекси Міллера застосовуються для всіх кристалічних систем, крім гексагональної. Кристали гексагональної системи описуються за допомогою чотирьох осей координат X, Y, U, Z, представлених на рисунку 2.24.

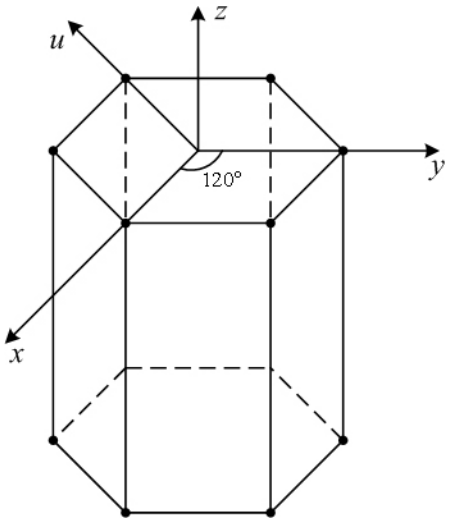


Рисунок 2.24 – Осі координат гексагональної системи

Осі X, Y, U мають однаковий осьовий масштаб, лежать в одній площині і розходяться з початку координат під кутом 120°. В гексагональній системі застосовуються індекси Міллера – Браве. Принцип їх знаходження аналогічний побудові для знаходження індексів Міллера, а саме, якщо площина відсікає осьові відрізки m, n, q, p, то індекси Міллера – Браве h, k, i, l можуть бути знайдені з рівності: h:k:i:l = =1/m:1/n:1/q:1/p.

Внаслідок того, що осі X, Y і U лежать в одній площині, маємо закономірність: i = – (h + k).

Індекси Міллера – Браве застосовують для того, щоб відобразити особливості симетрії гексагональної системи. Позначення напрямків по чотирьохкомпонентній символіці складає значні труднощі і застосовується дуже рідко. Напрямки в гексагональній гратці зазвичай виражаються по трикомпонентній системі індексів.

2.6 Щільно упаковані структури

Для багатьох кристалів характерна щільна упаковка часток (атомів). Тримірна кристалічна структура добре описується за допомогою моделей щільно упакованих однакових сфер. Модель, складена з куль однакового радіуса, буде найбільш стійкою, тобто буде мати найменшу внутрішню енергію при найбільш компактному укладанні куль.

Існують наступні щільно упаковані структури: об'ємно – центрована кубічна (ОЦК), гранецентрована кубічна (ГЦК) і гексагональна щільно упакована (ГЩУ). Для характеристики щільності упаковки вводять коефіцієнт компактності, який дорівнює відношенню об'єму всіх елементарних часток, що припадають на один елементарний осередок, до всього об'єму елементарного осередку. Для ОЦК структури коефіцієнт компактності дорівнює 0,68, для ГЦК і ГЩУ – 0,74. Розглянемо, як

формується щільна упаковка (див. рис. 2.25). Розташуємо стислий шар куль в одній площині.

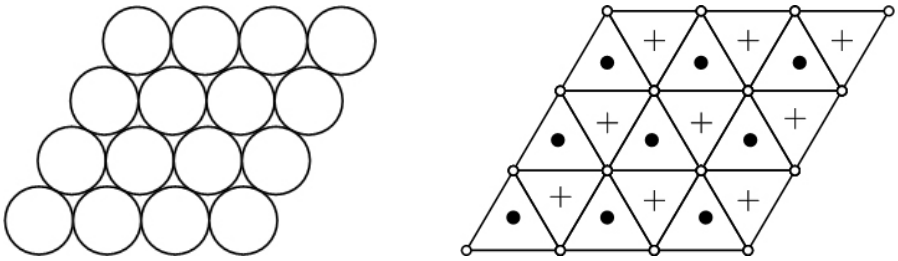


Рисунок 2.25 – Приклад побудови щільної упаковки

Спроектуємо центри куль на площину, на якій вони лежать. Ці проекції позначимо світлими кружками. Спроектувавши на цю ж площину центри просвітів між кулями, отримаємо дві системи точок, позначених темними точками і хрестиками. Домовимося всякий щільно упакований шар називати шаром А, якщо центри його куль розташовані над світлими кружками, шаром В, якщо вони розташовані над темними кружками, і шаром С, коли вони розташовані над хрестиками. Над першим шаром (А) поміщаємо другий шар куль, щоб його кулі розташувалися в просвітах першого шару. Це можна зробити двома способами – узяти або шар В, або С. Далі над другим шаром поміщаємо третій і т.д.

Важливе значення мають дві схеми:

1) АВСАВС…(ГЦК)
2) АВАВАВ…(ГЩУ)

В ГЦК структурі кожен атом оточений 12 найближчими сусідами, а відстань між ними визначається, як $\frac{a\sqrt{2}}{2}$. Найбільш щільно упакованими площинами в ГЦК гратці є площини {111}. Площина (111) є діагональним зрізом гратки. Такі зрізи повторюють самі себе по упаковці атомів у кожній четвертій площині.

В ГЩУ структурах атоми упаковані в гексагональних шарах (001) таким же чином, як і у площинах {111} в ГЦК гратці. Площина щільної

упаковки в ГЩУ гратці називається базисною та має індекси Міллера (0001). ГЩУ гратка (див. рис. 2.26) формується таким чином, що кожен атом будь-якого шару оточений шістьма розташованими на рівних відстанях сусідами, що належать цьому шару, і, крім того, має по три найближчі сусіда в шарах, розташованих вище і нижче даного шару.

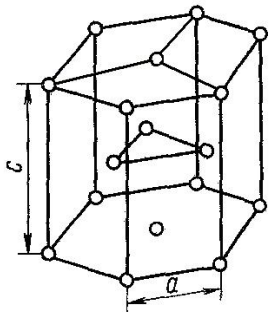


Рисунок 2.26 – Приклад ГЩУ гратки

Відстань між атомами в гексагональних шарах позначається через а, а висота елементарної комірки – через с. В ідеальних щільно упакованих структурах відношення $\frac{c}{a}$=1,6333. Однак для більшості металів з ГЩУ граткою відношення осей знаходиться в інтервалі 1,56 – 1,63, що свідчить про те, що іони металів не мають сферичної форми і є «сплюснутими». Найближче до ідеальної щільно упакованої гексагональної гратки підходить гратка магнію, для якої $\frac{c}{a}$=1,6235.

2.7 Вектор оберненої гратки

У ряді випадків буває зручно, поряд з просторовою граткою, вводити допоміжну систему точок, що називається зворотною граткою. Вектор оберненої гратки $\vec{G}$ визначаємо як:

$$\vec{G} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{b}_1 + m_3\vec{c}_1, \qquad (2.6)$$

де m_1, m_2, m_3 — цілі числа,

$$\vec{a}_1 = \frac{2\pi[\vec{b},\vec{c}]}{\vec{a}[\vec{b},\vec{c}]}\ ,\quad \vec{b}_1 = \frac{2\pi[\vec{c},\vec{a}]}{\vec{a}[\vec{b},\vec{c}]}\ ,\quad \vec{c}_1 = \frac{2\pi[\vec{a},\vec{b}]}{\vec{a}[\vec{b},\vec{c}]}\ .$$

Визначимо скалярний добуток $\vec{T}\vec{G}$. Для цього скористуємося властивістю дистрибутивності скалярного добутку. Тоді

$$\vec{a}\vec{G} = m_1 \frac{2\pi\vec{a}[\vec{b},\vec{c}]}{\vec{a}[\vec{b},\vec{c}]} + m_2 \frac{2\pi\vec{a}[\vec{c},\vec{a}]}{\vec{a}[\vec{b},\vec{c}]} + m_3 \frac{2\pi\vec{a}[\vec{a},\vec{b}]}{\vec{a}[\vec{b},\vec{c}]} = 2\pi m_1\ , \qquad (2.7)$$

аналогічно,

$$\vec{b}\vec{G} = 2\pi m_2\ , \qquad (2.8)$$

$$\vec{c}\vec{G} = 2\pi m_3 \qquad (2.9)$$

Отже, маємо

$$\vec{T}\vec{G} = 2\pi(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) = 2\pi N\ , \qquad (2.10)$$

де N — ціле число.

Якщо існує деяка функція $f(\vec{r})$, що володіє періодичністю кристалічної гратки, тобто

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{T})\ , \qquad (2.11)$$

то вона може бути розкладена в узагальнений ряд Фурье:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}\ . \qquad (2.12)$$

Очевидно, що

$$f(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{T}}\ , \qquad (2.13)$$

звідки випливає, що

$$e^{i\vec{k}\vec{T}} = 1\ , \qquad (2.14)$$

$$\vec{k}\vec{T} = 2\pi N\ , \qquad (2.15)$$

де N — ціле число.

Можна зробити висновок, що $\vec{k} \equiv \vec{G}$.

Функція, що володіє періодичністю кристалічної гратки, може бути розкладена в ряд по плоских хвилях з хвильовими векторами, які є векторами оберненої гратки.

Простір векторів зворотних граток – простір хвильових векторів, можливих у даній гратці. Простір оберненої гратки є окремим випадком фазового простору (так як $\vec{p} = \hbar\vec{k}$).

Одне з можливих застосувань оберненої гратки – опис розподілу дифракційних максимумів, які утворюються при розсіюванні рентгенівських променів, електронів або нейтронів на кристалі.

У випадку одномірного ланцюжка атомів з періодом a (див. рис. 2.27), вектор оберненої гратки дорівнює $\mathrm{G} = \frac{2\pi}{a}$.

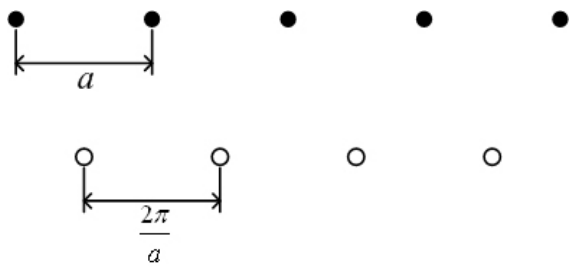


Рисунок 2.27 – Одномірний ланцюжок атомів з періодом *a*

Тоді комірка Вігнера-Зейтца для таких граток має межі $-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}$.

Комірка Вігнера-Зейтца для оберненої гратки носить назву першої зони Брілюена. Таким чином, першій зоні Брілюена відповідають $-\frac{\pi}{a} < \mathrm{G} \equiv \mathrm{k} < \frac{\pi}{a}$. При даному значенні N рівняння (2.10) визначає кристалічну площину, яка перпендикулярна вектору $\vec{G}$ оберненої гратки і знаходиться на відстані $N\frac{2\pi}{G}$ від початку координат. Дійсно,

$$\vec{G}\vec{T} = GT\cos\alpha = GT_G, \qquad (2.16)$$

де α - кут між векторами $\vec{G}, \vec{T}$;

T_G – проекція вектора $\vec{T}$ на вектор $\vec{G}$.

Тоді

$$T_G = \mathrm{N}\frac{2\pi}{\mathrm{G}}. \qquad (2.17)$$

При даних значеннях N и G права частина (2.17) постійна, тому умова (2.17) визначає площину, перпендикулярну до $\vec{G}$ і віддалену на відстань 2πN/G від початку координат. Якщо на цій площині лежить один вузол прямої гратки, що визначається вектором $\vec{T}$, то на цій же площині лежить нескінченне число інших вузлів прямої гратки (див. рис. 2.28).

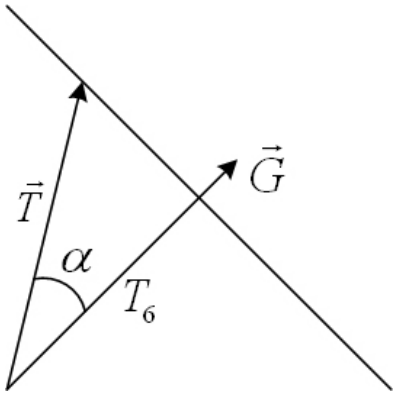


Рисунок 2.28 – Приклад побудови вектора $\vec{T}$ по заданому вектору $\vec{G}$

Оскільки N — будь-яке ціле число, то вектор $\vec{G}$ визначає сімейство паралельних площин прямої гратки, перпендикулярних до $\vec{G}$. Збільшення N на 1 приводить до збільшення T_G на $\frac{2\pi}{\mathrm{G}}$. Тому <u>відстань</u> між сусідніми кристалічними площинами, перпендикулярними до $\vec{G}$, дорівнює $\frac{2\pi}{\mathrm{G}}$.

2.8 Визначення структури кристалів

Міжатомні відстані в кристалах становлять близько кількох ангстрем (тобто 10^{-10} м). Правильне періодичне розташування атомів в тримірній гратці призводить до дифракції електромагнітних хвиль відповідних частот, аналогічно дифракції світла на оптичній гратці. Метод дифракції рентгенівських променів був вперше запропонований Лауе (1912 р.). Метод дифракції рентгенівських променів є основою рентгеноструктурного аналізу (РСА). Найбільш успішно РСА застосовують для встановлення атомної структури кристалів, в матеріалознавстві та інших прикладних дисциплінах. Методи дифракції електронів і нейтронів доповнюють РСА.

2.8.1 Дифракція рентгенівських променів

При відображенні рентгенівських променів від кристалів спостерігається характерна дифракційна картина. Для пояснення цієї картини Брегг (1913 р.) запропонував розглядати кристал у вигляді сукупності атомних площин, від яких відбувається "віддзеркалення" без зміни фази, тобто між падаючої та відбитої хвилями немає різниці ходу. Згідно рисунку 2.29 різниця ходу між хвилями, "відбитими" сусідніми площинами, дорівнює $2d\sin\theta$, тому умовою дифракційного максимуму буде

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (m=1, 2, 3 \ldots), \tag{2.18}$$

де θ – кут ковзання.

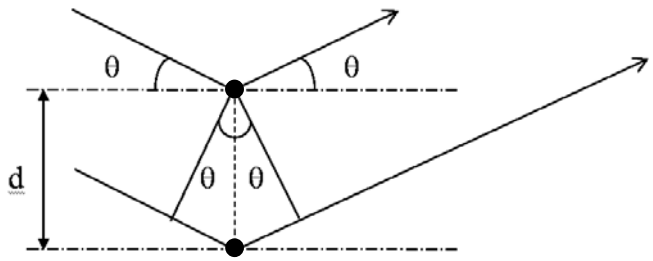


Рисунок 2.29 – Ілюстрація відбиття рентгенівських променів від кристалів

Дана умова називається умовою Брегга. Це співвідношення показує, що крім дифракції першого порядку можуть спостерігатися відображення другого і більш високих порядків відповідно до значення m. Крім того, ця умова визначає значення λ, так як $\sin\theta \leq 1$, то $\lambda \leq 2d$.

Якщо відстань між атомами вздовж площини дорівнює a (див. рис. 2.30), то повною умовою "розсіяння" у фазі буде наступна:

$$a\cos\theta - a\cos\varphi = m\lambda \quad (m = 1,2,3\ldots), \tag{2.19}$$

де φ – кут між дифрагованим променем і площиною.

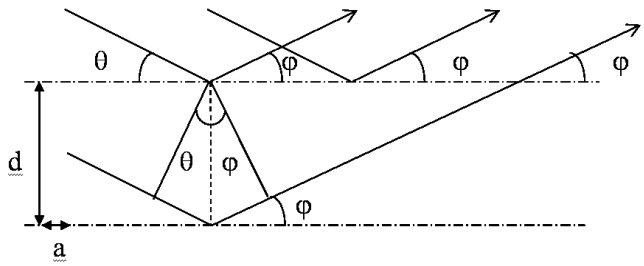


Рисунок 2.30 – Ілюстрація повного "розсіяння" у фазі рентгенівських променів

Оскільки повинна бути дифракція між хвилями від двох суміжних площин, необхідно, щоб

$$d\sin\theta + d\sin\varphi = l\lambda \ \ (l = 1, 2, 3\ \ldots). \tag{2.20}$$

Таким чином, крім відбиття від площин, для яких виконується умова Брегга, можливі інші відображення при кутах $\varphi \neq 0$. Вони походять від інших характерних кристалічних площин.

2.8.2 Метод Лауе

Нехай на ряд розсіюючих центрів (атомів) падає плоска хвиля, хвильовий вектор якої утворює кут α_0 з граткою. Кожен з розсіюючих центрів є джерелом нової сферичної хвилі, і ці когерентні хвилі розхо-

дяться в усіх напрямках. Розглянемо довільний напрямок, що характеризується кутом α (див. рис. 2.31). Різниця ходу двох променів, що проходять через кожну пару сусідніх атомів, дорівнює $a\left(\cos\alpha - \cos\alpha_0\right)$. Для того, щоб в напрямку α вийшов дифракційний максимум, необхідне виконання умови:

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = m\lambda, \ (m=0, 1, 2, 3\ldots) \qquad (2.21)$$

звідки

$$\cos\alpha = \cos\alpha_0 + \frac{m\lambda}{a}. \qquad (2.22)$$

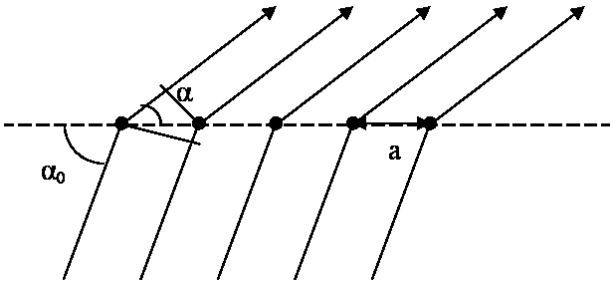


Рисунок 2.31 – Ілюстрація метода Лауе

Оскільки кожен розсіюючий центр є джерелом сферичної хвилі, то напрямки, що відповідають максимуму інтерференції певного порядку для даної хвилі, лежать на поверхні конуса з кутом при вершині α (див. рис. 2.32).

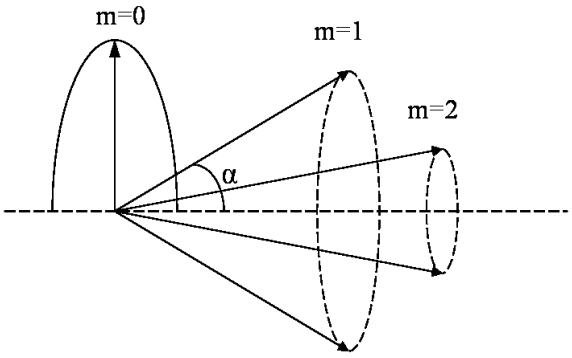


Рисунок 2.32 – Напрямки, що відповідають максимумам інтерференції для певної довжини хвилі

Якщо на деякій відстані розташувати фотопластинку, то сліди інтерференційних конусів дадуть на фотопластинці гіперболи, за якими будуть розташовані максимуми інтерференції для певної довжини хвилі.

Якщо це трактування узагальнити для тривимірної послідовності атомів в кристалічній гратці, з'являться ще дві додаткові умови:

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda,\ (k=0, 1, 2, 3\ldots), \tag{2.23}$$

$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda,\ (l=0, 1, 2, 3\ldots). \tag{2.24}$$

Необхідною умовою синфазного розсіювання випромінювання всіма атомами гратки є вимога, щоб для деякого набору значень m, k, l три конуса мали спільні точки перетину. Ці три рівняння визначають умову дифракції Лауе. Як видно, порядок інтерференції визначається вже трьома числами (m, k, l). Крім того, інтерференційні максимуми можливі не для будь-яких довжин хвиль, а тільки для деяких, цілком певних. Крім того, існують співвідношення для направляючих косинусів:

$$\cos^2\alpha_0 + \cos^2\beta_0 + \cos^2\gamma_0 = 1, \tag{2.25}$$

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1. \tag{2.26}$$

Таким чином, у методі Лауе вважається, що розсіяння відбувається на кожному з вузлів гратки.

Нехай $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k$ (див. рис. 2.33). Дифракційний максимум спостерігається, якщо:

$$\begin{aligned}
&d\cos\alpha + d\cos\alpha' = m\lambda,\\
&kd\cos\alpha + kd\cos\alpha' = 2\pi m,\\
&\vec{k}\vec{d} - \vec{k}'\vec{d} = 2\pi m,\\
&\vec{d}(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m.
\end{aligned}$$

Для спостереження дифракційного максимуму необхідно задати, що $\vec{d}$ довільний вектор, отже, можна записати:

$$\vec{T}(\vec{k}-\vec{k}')=2\pi n\,. \qquad (2.27)$$

Так як $\vec{T}\vec{G}=2\pi N$, то можна зробити висновок, що $\vec{k}-\vec{k}'=\vec{G}$, тобто дифракція спостерігається для таких векторів $\vec{k}\ и\ \vec{k}'$, для яких різниця $\vec{k}-\vec{k}'$ збігається з довільним вектором оберненої гратки. Тоді

$$\vec{k}'=\vec{k}-\vec{G},$$
$$k^2=k^2+G^2-2\vec{k}\vec{G},$$
$$2\vec{k}\vec{G}=G^2,$$
$$2\vec{k}\vec{g}=G,$$

де $\vec{g}=\dfrac{\vec{G}}{G}$ – одиничний вектор у напрямку вектора оберненої гратки.

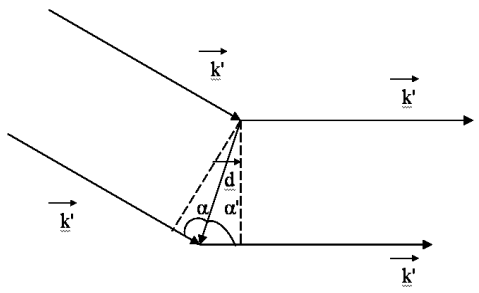


Рисунок 2.33 – До розрахунку дифракційного максимуму

Тоді $\vec{k}\vec{g}$ – це проекція хвильового вектора $\vec{k}$ на напрям довільного вектора оберненої гратки. Отже, умову Лауе можна записати у вигляді:

$$\vec{k}\vec{g}=\frac{G}{2}. \qquad (2.28)$$

Для практичного використання умови Лауе виконується побудова Евальда, представлена на рисунку 2.34. Побудуємо сферу з центром в кінці хвильового вектора $\vec{k}$ падаючої хвилі і радіусом $\vec{k}$. Тоді для існування хвильового вектора $\vec{k}'$, що задовольняє умові Лауе, необхідно і достатньо, щоб на поверхні сфери лежала одна з точок оберненої гратки.

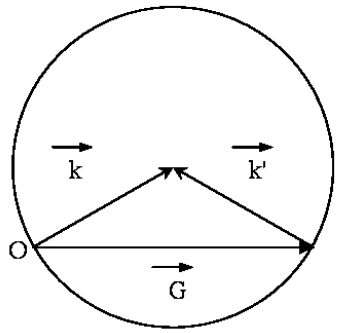


Рисунок 2.34 – Ілюстрація побудови Евальда

Для всіх дифракційних максимумів будують вектори $\vec{G}$, і по них відновлюють вектори прямої гратки.

Відзначимо, що у загальному випадку поверхня сфери, на якій лежить початкова точка, не містить інших точок оберненої гратки, і тому побудова Евальда лише підтверджує те зауваження, що при довільному хвильовому векторі падаючого променя бреггівські максимуми відсутні.

2.8.3 Застосування дифракції рентгенівських променів

Існують різні методи застосування дифракції рентгенівських променів. Розглянемо деякі з них.

Метод Дебая-Шеррера. Вузький паралельний пучок монохроматичних рентгенівських променів, падаючи на полікристалічний зразок і відбиваючись від кристалів, з яких він складається, дає ряд коаксіальних дифракційних конусів. Віссю конусів служить напрямок первинного пучка рентгенівських променів. Вершини їх лежать усередині досліджуваного об'єкта, а кути розчинів визначаються згідно з умовою Брегга.

Кут розчину конуса дорівнює 4θ (див. рис. 2.35)

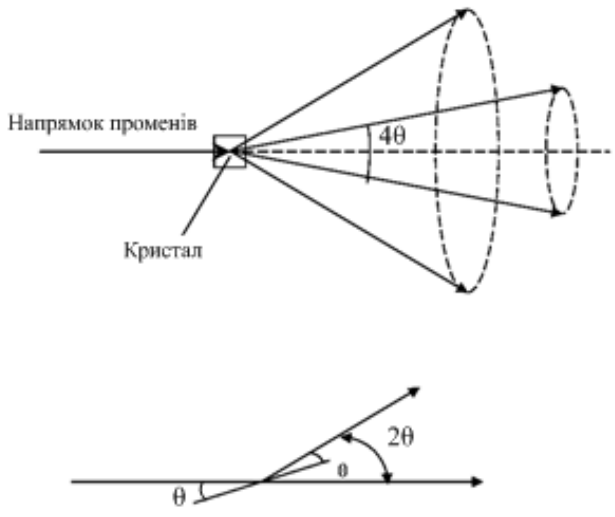


Рисунок 2.35 – Ілюстрація метода Дебая – Шеррера

Інтенсивність і положення дифракційних конусів фіксується на фотоплівці або одним з іонізаційних методів. При попаданні дифрагуючих променів на фотоплівку вони залишають слід у вигляді ряду дифракційних ліній, форма яких залежить від геометрії рентгенозйомки. Схема зйомки за методом Дебая-Шеррера наведена на рисунку 2.36.

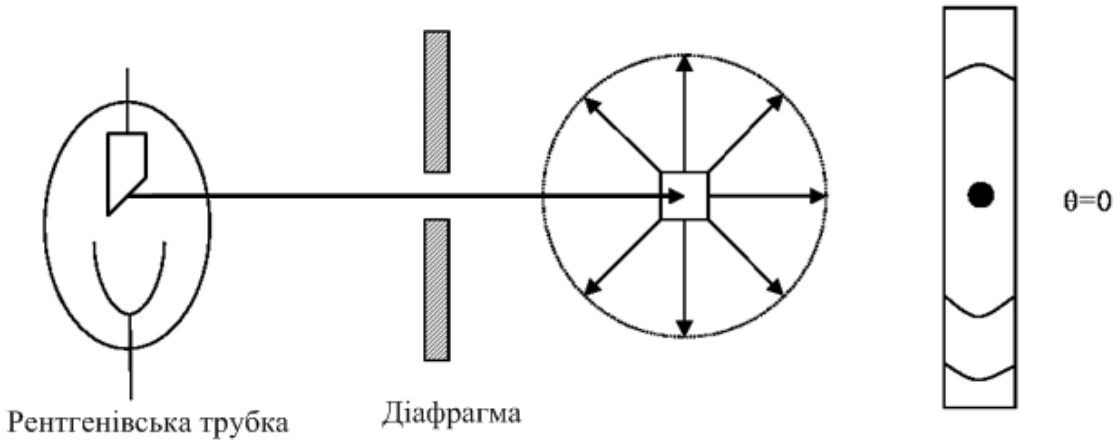


Рисунок 2.36 – Схема зйомки за методом Дебая-Шеррера

Рентгенограми, одержувані таким чином, називаються дебаєграмами.

Метод Лауе. На закріплений монокристалічний зразок направляють рентгенівське випромінювання з безперервним спектром. Для кожної групи відображаючих площин кристала в спектрі знаходиться задовольняюча умові дифракції довжина хвилі λ, а відповідний їй кут θ визначає положення рефлексу на плівці.

Отримана картина показує властивості симетрії кристалу, але не розміри гратки, оскільки випромінювання не монохроматичне, а має діапазон довжин хвиль.

Існують також інші методи дослідження.

2.8.4 Дифракція електронів і нейтронів

Згідно постулату де Бройля, електрони з енергією E і швидкістю v будуть мати довжину хвилі

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}. \qquad (2.29)$$

Проте заряд електрона обумовлює більш сильну їх взаємодію з атомами твердого тіла, ніж у рентгенівського випромінювання. Тому глибина проникнення електронів в речовину набагато меньша, ніж рентгенівських променів порівняної довжини хвилі. Дослідження по дифракції електронів звичайно проводяться при енергіях ~50 кеВ. Такі енергії дозволяють проникати в кристал на багато сотень міжатомних відстаней і дають різкі дифракційні відображення.

З урахуванням різниці в масах нейтрона і електрона для порівняних енергій довжина хвилі у нейтрона майже в 40 разів меньша, ніж в електрона. При енергії нейтрона 0,08 еВ довжина хвилі складає 0,1 нм, тому у повільних нейтронів повинна бути помітна дифракція при взаємодії з твердими тілами.

ЛЕКЦІЯ 3. ДЕФЕКТИ В КРИСТАЛАХ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ

3.1 Дефекти кристалів

Викладені раніше міркування відносяться, строго кажучи, тільки до так званих ідеальних кристалів. Всякий же реальний кристал не має такої досконалої структури і відрізняється низкою порушень идеальної просторової гратки, які називаються дефектами в кристалах.

Дефекти в кристалах поділяються на точкові (нульмірні), одномірні і двомірні.

3.1.1 Точкові дефекти

Точкові дефекти можна розподілити на енергетичні, електронні та атомні.

Найбільш поширені енергетичні дефекти – фонони – тимчасові зміни регулярності гратки кристала, викликані тепловим рухом атомів біля положення рівноваги. Енергія цих коливань швидко підвищується з ростом температури. До енергетичних дефектів також відносять тимчасові недосконалості гратки (збуджені стани), викликані дією різних випромінювань: світла, рентгенівського, γ – випромінювання, α – випромінювання, потока нейтронів.

До електронних дефектів відносяться надлишкові електрони, дірки та екситони.

Атомні дефекти виявляються у вигляді вакантних вузлів (дефекти Шотткі), у вигляді зміщення атома із вузла у міжвузля (дефекти Френкеля), у вигляді впровадження в гратку чужорідного атома або іона (тобто домішки). Розглянемо їх більш докладно.

Дефекти по Шотткі виявляються в тому, що відбувається часткове або повне випаровування атома з утворенням вакансії. При частковому

випаровуванні атом переходить з поверхні в положення над поверхнею. При повному випаровуванні атом залишає поверхню кристала і переходить в пар. При заміщенні вакансії глибшележачим атомом вона втягується всередину кристала і дифундує по його об'єму. У стані рівноваги число таких дефектів визначається наступним чином:

$$n = Ne^{-\frac{E_s}{kT}}, \tag{3.1}$$

де n — число дефектів по Шотткі;

N — повне число атомів у кристалі;

E_s — енергія утворення вакансії, яка складає близько 1еВ.

Дефекти по Френкелю виявляються в тому, що атоми, які мають в даний момент досить велику енергію, долають потенціальний бар'єр, створюваний сусідніми атомами, і переходять у внутрішні порожнини осередку – в міжвузля. Цей процес супроводжується утворенням вакансії та атома в міжвузлі (дислокованого атома). У стані рівноваги число таких дефектів визначається виразом:

$$n \approx \sqrt{NN'}e^{-\frac{E_f}{kT}}, \tag{3.2}$$

де N' — число міжвузлів в кристалі (N'~N);

N — число вузлів гратки в даному об'ємі;

E_f — енергія, необхідна для переміщення атома з вузла у міжвузля.

Енергія утворення дефектів по Френкелю приблизно дорівнює сумі утворення вакансій і впроваджень.

Дефекти по Шотткі та Френкелю суттєво впливають на чисельні процеси у кристалах. Вони є центрами розсіювання носіїв, що знижують їх рухливість, можуть служити джерелом носіїв, можуть чинити сильний вплив на оптичні, магнітні, механічні та інші властивості кристалів.

Хімічні домішки. Ні один кристал не є хімічно абсолютно чистим. Кристал з концентрацією домішок близько 0,1% вважається досить чистим. Атоми домішки можуть перебувати в кристалі або в розчиненому стані, або у вигляді більш-менш великих включень. У процесі розчинення атоми домішки можуть або заміщати атом кристала (розчин заміщення), або впроваджуватися в проміжки між атомами кристала (розчин впровадження). Тому що атоми домішки за своїми фізичними властивостями та розмірами відрізняються від атомів кристала, то їх присутність спотворює гратку кристала.

Домішки справляють істотний вплив на хімічні, оптичні, магнітні, електричні, механічні та інші властивості кристалів.

3.1.2 Лінійні дефекти

До лінійних (одномірних) дефектів відносяться дислокації. Найпростішими видами дислокації є крайова і гвинтова дислокації. На відміну від точкових дефектів, що порушують ближній порядок, дислокації порушують дальній порядок у кристалі, спотворюючи їх структуру. Тому саме дислокації грають найбільш важливу роль у механічних властивостях твердого тіла.

Крайова дислокація характеризується зайвою кристалічною площиною (екстраплощиною), всунутою між двома сусідніми шарами атомів (див. рис. 3.1)

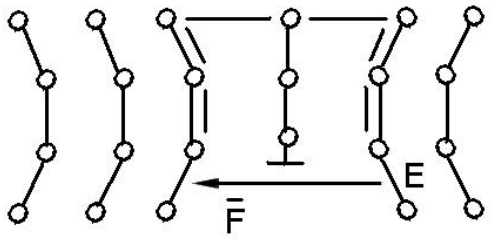


Рисунок 3.1 – Приклад крайової дислокації

Лінією дислокації в даному випадку є пряма, перпендикулярна до площини рисунку 3.1 і позначена значком «⊥».

Крайова дислокація, що утворилася в результаті неправильного нарощування кристалічної гратки, може існувати протягом десятків і сотень міжатомних відстаней.

Гвинтову дислокацію можна наочно уявити собі, зробивши «розріз» гратки по півплощині та посунувши частини гратки по обидві сторони розрізу паралельно одна одній на один період (див. рис. 3.2).

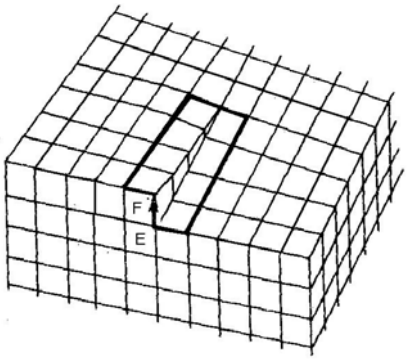


Рисунок 3.2 – Приклад гвинтової дислокації

Цей край називається лінією гвинтової дислокації. Для визначення виду дислокацій користуються методом Бюргерса.

Контур Бюргерса – це контур, складений з основних векторів трансляції гратки так, щоб він замикався в ідеальному кристалі. У реальному кристалі при обході навколо лінії дислокації контур Бюргерса виявиться розімкнутим. Вектор, що з'єднує його кінцеву точку з початковою, називається вектором Бюргерса ($\overrightarrow{EF}$). У випадку крайової дислокації (див. рис. 3.1) вектор Бюргерса перпендикулярний, а у випадку гвинтової (див. рис. 3.2) – паралельний лінії дислокації. Вектор Бюргерса є мірою зміни кристалічної гратки і визначається напрямом і відстанню, на яку зсувається одна частина кристала по відношенню до іншої. Дислокації з векторами Бюргерса, що дорівнюють відстаням між сусідніми атомами, називаються повними дислокаціями.

Область поблизу лінії дислокації радіусом у кілька міжатомних відстаней, в якій зміни гратки великі, називається ядром дислокації.

Для характеристики числа дислокацій вводять поняття густини дислокацій.

Густина дислокацій — це число дислокаційних ліній, що перетинають одиничну площадку, подумки проведену в тілі. Це число змінюється приблизно віт $10^2 – 10^3$ см$^{-2}$ у найбільш досконалих чистих монокристалах, до $10^{11}– 10^{12}$ см$^{-2}$ в сильно диформованих тілах.

Відзначимо, що енергія дислокації оцінюється величиною $\sim 4\cdot10^9$ Дж на один метр довжини кристала. Енергія дислокацій, розрахована на одну міжатомну відстань уздовж довжини дислокацій, для різних кристалів лежить у межах від 3 до 30 еВ. Така велика енергія, необхідна для створення дислокацій, є причиною того, що число дислокацій практично не залежить від температури (атермічність дислокацій).

Дислокації в значній мірі впливають на механічні властивості кристалів.

3.1.3 Двомірні дефекти

До двомірних (площинних) дефектів відносяться межі між зернами кристалів, ряди лінійних дислокацій. Сама поверхня кристала теж може розглядатися як двомірний дефект.

Один з можливих дефектів виникає за рахунок порушення щільної упаковки при порушенні правильної послідовності атомів.

Дефект типу віднімання виходить при видаленні (відніманні) одного з шарів:

B

…ABCA↑CABC…=…ABCACABC…

Дефект типу впровадження виходить при вставленні в нормальну послідовність «зайвого» шару:

B

…ABCABC↓ABC…=…ABCABC<u>B</u>ABC…

Двійниковий дефект

…ABCAB<u>C</u>BACBA …,

за наявності якого частина кристала, що лежить вище шару, поміченого рисою, є дзеркальним відображенням частини кристала, що лежить нижче цього шару.

3.1.4 Інші можливі види дефектів

<u>Мозаїчна структура кристалів</u>: кристали складаються з блоків правильної побудови, які розміщені лише приблизно паралельно один одному. Розміри блоків коливаються в межах від 10^{-6} до 10^{-8} м, величина кутів між ними – від кількох секунд до десятків хвилин. Оскільки кристалічна гратка в стичних блоках має різну орієнтацію, то виникає перехідний шар, в якому гратка поступово переходить від орієнтації, властивої одному блоку, до орієнтації, властивої іншому блоку.

<u>До макроскопічних дефектів</u> відносяться пори, тріщини, чужорідні макроскопічні включення, раковини і т.п.

3.2 Механічні властивості твердих тіл

При дії на кристал зовнішнього розтягуючого навантаження відстань між атомами збільшується і рівноважне розташування їх у кристалі порушується. Вид залежності енергії взаємодії від відстані між атомами представлений на рисунку 3.3.

Нехай $r = r_0+x$, тоді значення енергії взаємодії можна знайти як:

$$U(x)=\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} x+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} x^2+\frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_{r=r_0} x^3+... \qquad (3.3)$$

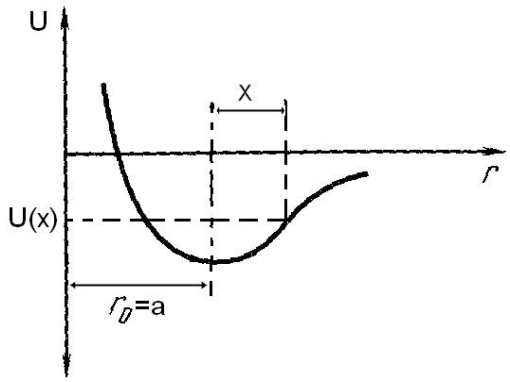


Рисунок 3.3 – Залежність енергії взаємодії від відстані між атомами кристала

Обмежуючись другим доданком та враховуючи, що $F = \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$, знаходимо

$$U(x) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} x^2 = \frac{1}{2} f x^2, \tag{3.4}$$

де f — жорсткість зв'язку.

Сила, яка виникає між частками при зміні відстані між ними на величину x, дорівнює:

$$F_x = -fx. \tag{3.5}$$

Якщо до тіла з поперечним перерізом S і довжиною l прикладена сила F, що розтягує та змінює відстань між сусідніми атомними площинами на x, то в тілі виникають внутрішні сили. У стані рівноваги має місце рівність:

$$F = Nfx, \tag{3.6}$$

де N — число атомів, що знаходяться в шарі площею S.

Напруження σ, яке виникає в деформованому стрижні, дорівнює:

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{N}{S} fx, \tag{3.7}$$

звідки маємо

$$\sigma = \frac{Nfr_0}{S} \frac{x}{r_0}. \tag{3.8}$$

Нехай $E = \frac{Nfr_0}{S}$, тоді

$$\sigma = E \frac{x}{r_0} = E\varepsilon, \tag{3.9}$$

де $\varepsilon = \frac{x}{r_0}$ – відносна зміна параметра гратки.

Але з іншого боку

$$\varepsilon = \frac{x}{r_0} \cdot \frac{n_{сл}}{n_{сл}} = \frac{\Delta l}{l}, \tag{3.10}$$

де $n_{сл}$ — кількість шарів.

У результаті приходимо до закону Гука:

$$\sigma = E\varepsilon, \tag{3.11}$$

де E — модуль Юнга (модуль пружності першого роду).

Для ряду кристалів E істотно залежить від напрямку, в якому відбувається деформація, що вказує на високу анізотропію таких кристаів.

Модуль пружності залежить тільки від природи атомів, що утворюють тіло, і від їхнього взаємного розташування. Змінити його можна лише шляхом значної зміни складу або внутрішньої структури тіла. Однак і в цьому випадку спостерігається лише порівняно невелика зміна Е.

При дії дотичних напружень виникає деформація зсуву (див. рис. 3.4 а,б). Якщо зсув одних шарів кристала щодо інших відбувається

без порушення зв'язку, то таке зміщення називається ковзанням (див. рис. 3.4 в,г).

До тих пір, поки не досягнута межа пружності, кристал деформується пружно і виконується закон Гука:

$$\tau = G\gamma , \tag{3.12}$$

де G – модуль зсуву.

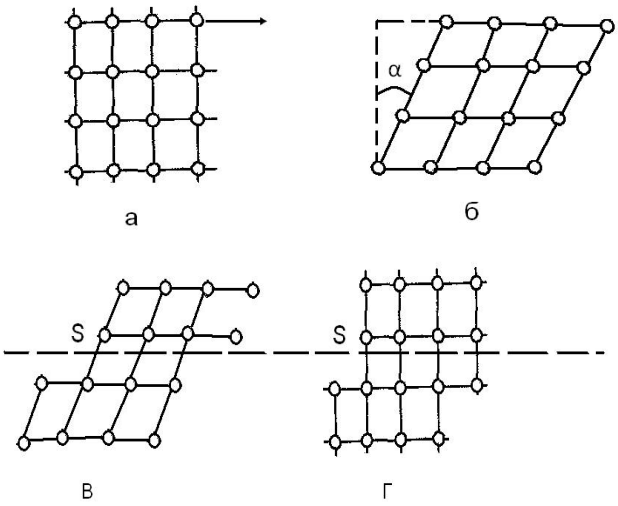


Рисунок 3.4 – Результат дії на кристал дотичних напружень
а, б – деформація зсуву; в, г – ковзання

Після зняття навантаження атоми повертаються у свої початкові положення (див. рис. 3.4 а).

При перевищенні межі пружності всередині кристала уздовж певних площин S, званих площиною ковзання, відбувається зсув однієї частини кристала щодо іншої. При знятті навантаження пружні напруження гратки знімаються, але одна частина кристала залишається зміщеною відносно іншої, тобто з таких процесів, протікаючих у багатьох площинах ковзання, складається залишкова деформація (див. рис. 3.4 г).

Здатність кристала до пластичних деформацій визначається, перш за все, типом хімічного зв'язку.

Валентні кристали не проявляють здібності до пластичних деформацій, і після закінчення пружної деформації вони крихко руйнуються. Метали мають високий ступінь пластичності. Іонні кристали займають проміжне положення.

Ковзання в кристалі протікають по певних кристалографічних площинах і напрямках. Такими звичайно є площині найбільш щільної упаковки. Пояснюється це тим, що щільно упаковані площині і напрямки найбільш міцні, тому що відстані між атомами в них найменші та зв'язок між ними найбільший. З іншого боку, відстань між такими площинами найбільша. Ковзання уздовж цих площин і напрямків протікає при мінімальному порушенні в розташуванні атомів і є найбільш легким.

Зробимо грубу оцінку величини дотичного напруження, необхідного для виникнення зсуву, відповідно до розрахункової схеми, наведеної на рисунку 3.5.

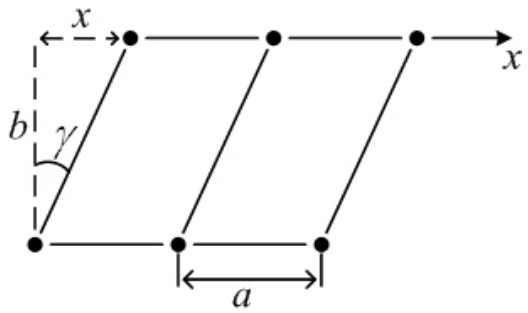


Рисунок 3.5 – Схема для оцінки величини дотичного напруження у зсуві

Мінімум енергії U(x) відповідає стійкій рівновазі (x=0, a, 2a,…).

Максимум U(x) відповідає нестійкій рівновазі (x = a/2, 3a/2, …).

Якщо $x < a/2$, то після зняття напруження гратка повернеться у початковий стан, тобто деформація пружна. Якщо $x > a/2$, то відбудеться перехід у найближче положення стійкої рівноваги ($x=a$), тобто деформація буде пластичною. Таким чином, максимальний зсув, при якому ще не вийде пластичної деформації, буде $x = a/2$. Відповідне йому напруження називається межею пружності. Для оцінки межі пружності Френель припустив, що

$$U(x)=U_0(1-\cos 2\pi x/a), \tag{3.13}$$

тоді на межі одиничної площі

$$\tau = \frac{du}{dx} = \frac{2\pi U_0}{a}\sin\frac{2\pi x}{a}. \tag{3.14}$$

Максимальне значення дотичного напруження $\tau_\gamma = \frac{2\pi U_0}{a}$, тобто остаточно можна записати:

$$\tau = \tau_\gamma \sin\frac{2\pi x}{a}. \tag{3.15}$$

При малих зсувах x маємо

$$\tau = \tau_\gamma \frac{2\pi x}{a}. \tag{3.16}$$

З іншого боку, $\tau = G\gamma = \frac{Gx}{b}$, тоді

$$\frac{Gx}{b} = \tau_\gamma \frac{2\pi x}{a}, \tag{3.17}$$

звідки

$$\tau_\gamma = \frac{G}{2\pi}\frac{a}{b}. \tag{3.18}$$

Зокрема, для кубічних кристалів *а*=*в*, тоді $\tau_\gamma = \frac{G}{2\pi}$. Більш точний розрахунок дає $\tau_\gamma = \frac{G}{30}$.

Однак експериментальні значення міцності кристалів на зсув на 2 – 4 порядки менше теоретичних, що свідчить про те, що зсув відбувається не шляхом жорсткого зсуву атомних площин одна щодо одної, а за рахунок зсуву щодо малого числа атомів. Це пояснюється впливом дефектів кристалічної структури. Наприклад, для міді $\tau_{\text{эксп.}} = 0{,}1 \cdot 10^7$ Па, а $\tau_{\text{теор.}} = 735 \cdot 10^7$ Па.

<u>Дислокаційна теорія</u> пластичної течії виходить із припущення, що процес ковзання починається завжди в місцях порушення структури кристала і поширюється по площині ковзання шляхом послідовного переміщення цієї зміни, що охоплює в кожен момент лише відносно невелику кількість атомів.

Розрахунок показує, що дотичне напруження, необхідне для того, щоб зсунути дислокацію, дорівнює:

$$\tau_0 = \frac{2G}{1-\mu} \exp\left(-\frac{2\pi a}{d(1-\mu)} \right), \tag{3.19}$$

де G — модуль зсуву;

μ — коефіцієнт Пуассона;

a — відстань між атомами в напрямку зсуву;

d — відстань між сусідніми площинами ковзання.

Напруження τ_0 являє собою теоретичне значення критичного скалуючого напруження.

<u>Джерела дислокацій.</u> Дислокації в реальному кристалі виникають у процесі його росту з розплаву або розчину. Джерелом дислокацій в недеформованому кристалі можуть бути також скупчення вакансій. Ще одне джерело – фазові переходи.

Зсувоутворення в кристалі, що розвивається під дією зовнішньої сили, являє собою рух дислокацій по площинах ковзання і вихід їх на поверхню кристала, при цьому відбувається ще й утворення нових дислокацій, тобто збільшується їх густина. Механізм такого генерування дислокацій був відкритий у 1959р. Франком і Рідом (тобто джерела Франка – Ріда). Таким чином, низька міцність кристалів на зсув обумовлена наявністю в ньому вже готових дислокацій і генеруванням нових у процесі зсувоутворення.

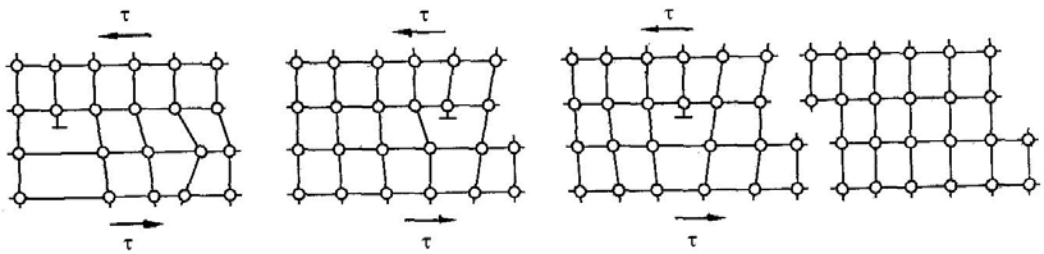


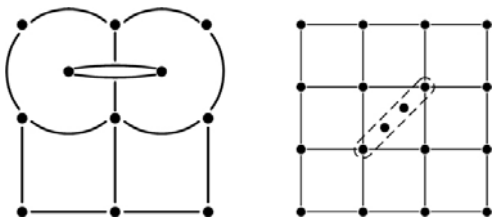
Рисунок 3.6 – Стадії переміщення дислокації

Стадії переміщення дислокації зображені на рисунку 3.6. Наявна спочатку дислокація під впливом створених у кристалі напружень переміщається уздовж кристала. Це переміщення супроводжується почерговим зсувом атомів шару, що лежить над дислокацією, щодо атомів шару, що лежить під нею.

У процесі руху дислокацій відбувається їх взаємодія, що призводить до сильного гальмування дислокацій і припинення їх руху.

Взаємодія дислокацій може призвести до утворення нових структур, наприклад, до утворення сітки дислокацій шляхом зіткнення трьох і більше дислокацій.

Також можуть утворюватися конфігурації атомних дефектів типу «гантель» або краудіонів (див. рис. 3.7), дівакансій (гантель із вакансій). Такі дефекти можна розглядати як лінійні.



« гантель» краудіон

Рисунок 3.7 – Атомні дефекти типу «гантель» і краудіон

При взаємодії дислокацій можуть з'являтися точкові дефекти, а скупчення точкових дефектів може утворити дислокацію.

Асоціації з вакансій або впроваджених атомів утворюють тримірні дефекти. Зростання об'ємного комплексу вакансій призводить у результаті до утворення мікропори, об'єднання впроваджених атомів може призвести до появи зародка нової фази, якщо впроваджені атоми чужі.

Шляхи підвищення міцності твердих тіл:

– виготовлення бездефектних кристалів, в яких усунуті джерела внутрішніх напружень;

– максимальна зміна внутрішньої структури кристала, тобто збільшення щільності дислокацій (методи легування, гарт, наклеп).

На міцність кристалів також впливають макроскопічні дефекти (тріщини, пори, раковини) і поверхнево – активні речовини (ПАР).

3.3 Дифузія та іонна провідність у твердих тілах

Дифузія представляє собою процес перенесення речовини – атомів, іонів або електронів – під дією градієнта концентрації. Важливим процесом є також самодифузія – процес дифузії атомів або іонів у бездомішковому кристалі; цей процес веде до вирівнювання концентрацій вакансій і атомів у міжвузлях по кристалу.

Потік атомів j визначається законом Фіка:

$$j = -D\frac{dn}{dx}, \qquad (3.20)$$

де D – коефіцієнт дифузії.

Можливі три механізми дифузії в твердому тілі:

– переміщення вакансій;

– рух атомів впровадження;

– взаємний обмін місцями між атомами.

У процесі руху по вакансіях атом повинен подолати енергетичний бар'єр ΔW. Існування цього бар'єру обумовлено зміною гратки. Ймовірність того, що атом володіє енергією ΔW, пропорційна $e^{\frac{-\Delta W}{kT}}$ (больцманівському фактору), отже, коефіцієнт дифузії D також пропорційний цьому чиннику. Енергія активації ΔW для більшості процесів дифузії ~1еВ.

У більшості випадків у кристалах переважає дифузія за рахунок руху вакансій. У твердих розчинах впровадження переважним буде другий механізм. Третій механізм з енергетичної точки зору менш імовірний, тому що пов'язаний з одночасним переміщенням двох або більше атомів.

Дислокації, рухомі під впливом механічних напружень, можуть накопичуватися на межах блоків або зерен і створювати місцеві концентрації напружень, достатні для утворення мікротріщин. Швидкість дифузії по мікротріщині значно вище, ніж через міжвузля і по вакансіях кристала.

Крім того, взаємодія дислокацій з домішковими атомами призводить до локальних змін концентрації домішки: у стислій області криста-

ла поблизу крайової дислокації накопичуються чужорідні атоми з малим радіусом, а в розтягнутій області – з великим.

Процес дифузії є визначальним у швидкості перебігу хімічних реакцій в твердому тілі, він також обумовлює іонну провідність кристала.

Іонна провідність має місце тільки в іонних кристалах. В іонних кристалах присутні вакансії як позитивно, так і негативно заряджених іонів, проте зазвичай вакансії одного сорту більш рухливі, ніж вакансії іншого сорту. Під дією зовнішнього електричного поля переміщення вакансій буде більш спрямованим: вакансії позитивних іонів з більшою ймовірністю будуть переміщатися до позитивно зарядженої сторони кристала, аналогічно будуть рухатися вакансії негативних іонів. Таким чином, виникає результуючий струм позитивних іонів до негативно зарядженої сторони кристала, аналогічно вакансії негативно заряджених іонів будуть рухатися до негативно зарядженої сторони кристала, і в результаті з'явиться зустрічний струм негативних іонів до позитивної сторони кристала. Цей процес, як і дифузія, визначається величиною енергії активації ΔW, так що іонна рухливість пропорційна коефіцієнту дифузії.

ЛЕКЦІЯ 4. ДИНАМІКА КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ

4.1 Коливання кристалічної гратки

З коливаннями кристалічної гратки пов'язані такі властивості кристалів:

- пружні властивості;
- теплове розширення кристалів;
- діелектрична проникність кристалів;
- теплоємність кристалів.

4.1.1 Коливання лінійного кристала

При розгляданні коливання лінійного кристала скористаємося двома припущеннями:

1. Будемо вважати, що середнє рівноважне положення атомів збігається з вузлом гратки Браве. Тоді можна з кожним атомом пов'язувати певний вузол гратки, щодо якого здійснюються атомом коливання, але тепер вузол є лише середнє положення атома, а не його фіксоване миттєве положення.

2. Приймемо, що типові відхилення кожного атома від його положення рівноваги малі у порівнянні з відстанню між атомами.

Нехай кристал складається з атомів масою M. Кількість атомів у кристалі N+1. Період кристалічної гратки дорівнює a. Довжина кристала дорівнює Na.

Припустимо, що взаємодіють лише сусідні атоми. При малих коливаннях справедливо гармонійне наближення, тобто

$$U(x) = \frac{1}{2} fx^2, \tag{4.1}$$

де f — жорсткість зв'язку.

Тоді сила взаємодії

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x} = -fx. \tag{4.2}$$

Гармонійне наближення відповідає моделі, наведеній на рисунку 4.1.

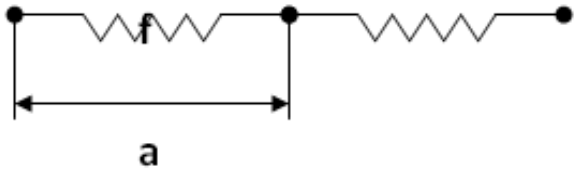


Рисунок 4.1 – Модель, відповідна гармонійному наближенню

Якщо число N велике і якщо нас не цікавлять ефекти, що відбуваються на кінцях ланцюжка, точний вид опису атомів, розташованих на його кінцях, не істотний, і можна скористатися таким підходом, який дає найбільшу математичну перевагу. Зручніше за все вибрати періодичні межеві умови Борна – Кармана.

Коливання n-го атома кристала описуються рівнянням:

$$M\ddot{U}_n = -f(U_n - U_{n+1}) - f(U_n - U_{n-1}). \qquad (4.3)$$

У динаміці гратки вибирають в якості координат величину зміщення кожного атома від рівноважного положення (див. рис.4.2).

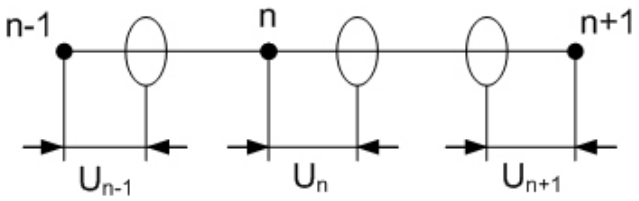


Рисунок 4.2 – Вибір координат у динаміці гратки

Рішення будемо шукати у вигляді:

$$U_n(t) = U_n^{(a)} e^{-i\omega t}. \qquad (4.4)$$

У цьому випадку можна записати:

$$U_{n+1}(t) = U_N^{(a)} e^{-i\omega(t-\frac{a}{v})} = U_n^{(a)} e^{-i\omega t} e^{ika} = U_n(t) e^{ika}, \qquad (4.5)$$

аналогічно,

$$U_{n-1}(t) = U_n(t) e^{-ika}, \qquad (4.6)$$

де $k = \omega / v$;

v — швидкість розповсюдження пружної хвилі.

Отже, маємо:

$$-M\omega^2 U_n = -f(U_n - U_n e^{ika}) - f(U_n - U_n e^{-ika}),$$

$$M\omega^2 = f(1 - e^{ika} + 1 - e^{-ika}),$$

$$M\omega^2 = f(2 - 2\cos ka),$$

$$M\omega^2 = 2f(1 - \cos ka),$$

або

$$\omega^2 = \frac{2f}{M} 2\sin^2 \frac{ka}{2},$$

звідки

$$\omega^2 = 2\sqrt{\frac{f}{M}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right|. \qquad (4.7)$$

Отримане співвідношення представляє собою дисперсійне рівняння.

Якщо $\left|\frac{ka}{2}\right| > \frac{\pi}{a}$, то такі значення k не призводять до фізично різних результатів. Область значень k, що призводять до фізично різних результатів, визначається виразом:

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}, \qquad (4.8)$$

тобто значення k, що призводять до фізично різних результатів, лежать в області першої зони Брілюена. Із (4.8) витікає, що

$$k_{max} = \frac{\pi}{a}, \text{ тобто } \frac{2\pi}{\lambda_{\min}} = \frac{\pi}{a}, \text{ звідки } \lambda_{\min} = 2a.$$

Таким чином, два сусідні вузли кристала роблять коливання в протифазі, тобто виникає стояча хвиля. Дисперсійна крива в цьому випадку має вигляд, наведений на рисунку 4.3.

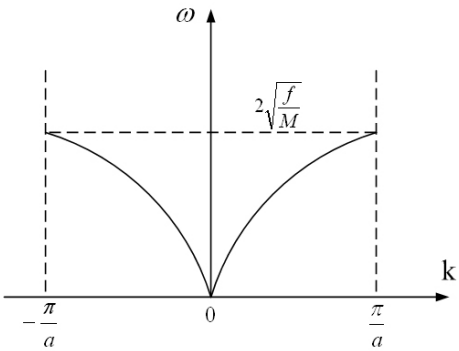


Рисунок 4.3 – Вид дисперсійної кривої в першій зоні Брілюена

У кристалі можуть поширюватися хвилі з частотами від 0 до максимально можливої частоти $\omega_{\max}$, відповідної мінімальній довжині хвилі $\lambda_{\min} = 2a$.

Розглянемо область низьких частот ($\frac{ka}{2} \langle\langle \frac{\pi}{2}$). Тоді

$$\sin\frac{ka}{2} \approx \frac{ka}{2},$$

звідки

$$\omega = \sqrt{\frac{f}{M}}ak. \tag{4.9}$$

Спостерігається лінійна залежність $\omega = \omega(k)$ у тому випадку, коли довжина хвилі велика порівняно з відстанню між частками. Хвилі, для яких залежність $\omega = \omega(k)$ лінійна, носять назву акустичних. При довжинах хвиль, порівнянних з відстанню між частками, лінійний закон дисперсії перестає дотримуватися.

Фазова швидкість акустичних хвиль дорівнює:

$$V_{ф} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{f}{M}}a. \tag{4.10}$$

Групова швидкість акустичних хвиль дорівнює:

$$V_{гр} = \frac{d\omega}{dk} = V_{ф} = \sqrt{\frac{f}{M}}a. \tag{4.11}$$

Розглянемо поведінку дисперсійної кривої (див. рис. 4.4) на межі першої зони Брілюена:

$$V_{гр} = \frac{d\omega}{dk} = 2\sqrt{\frac{f}{M}}\frac{a}{2}\cos\frac{ka}{2}. \tag{4.12}$$

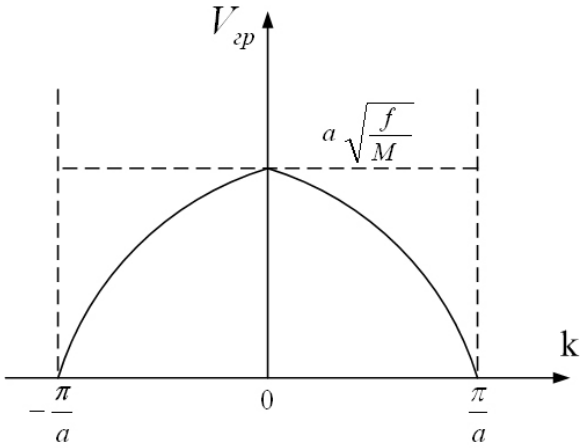


Рисунок 4.4 – Вид дисперсійної кривої на межі першої зони Брілюена

На межі першої зони Брілюена відбувається відбиток пружної хвилі.

Оцінимо частоту коливань ν:

$$\nu = \frac{\mathrm{v}}{\lambda}. \tag{4.13}$$

Якщо прийняти $\mathrm{v} \sim 10^3\, м/с$, $\lambda \sim 10^{-10}\, м$, то $\nu_{\max} \sim 10^{13}\, Гц$.

На межі першої зони Брілюена відображення відчувають не тільки пружні хвилі, але і рентгенівські, що випливає з умови Лауе.

Підрахуємо кількість незалежних коливань у лінійному кристалі. Так як при коливаннях часток кристал як ціле нерухомий, то інші хвилі відбиваються від меж кристала, отже, фази коливань першої та останньої часток однакові. Загальний набіг фази на довжині ланцюжка Na дорівнює $(e^{ikNa} = 1)$:

$$Nka = \pm 2\pi n, n = 0,1,2..., \tag{4.14}$$

$$k = \pm\frac{2\pi}{Na} n = 0,\ \pm\frac{2\pi}{Na},\ \ldots,\ \pm\frac{2\pi}{Na}\frac{N}{2}, \tag{4.15}$$

причому великі значення k не призводять до фізично різних результатів.

У лінійному ланцюжку атомів кількість незалежних коливань збігається з числом атомів.

Відзначимо, що хвильові числа k мають дискретне значення, що пов'язано не з квантовими ефектами, а з утворенням стоячих хвиль у кристалах. Так як N >>1, то спектр значень можна вважати практично безперервним.

Отримані результати можна поширити на тримірний кристал. Хвильові вектори $\vec{k}$ лежать в межах першої зони Брілюена. У кожному напрямку в кристалі можуть поширюватися три акустичні хвилі: одна поздовжня і дві поперечні зі взаємно перпендикулярними поляризаціями. У загальному випадку, коли $\vec{k}$ орієнтований довільно щодо напрямків симетрії кристала, хвилі не є чисто поздовжніми або суто поперечними. Однак для довгих хвиль (малих $\vec{k}$), коли кристал можна розглядати як ізотропну середу, одна хвиля є поздовжньою, а дві інші – поперечними. Таким чином, з урахуванням трьох можливих напрямків поляризації, всього є 3N станів, що збігається з числом ступенів свободи атомів кристала.

4.1.2 Коливання лінійного кристала з базисом

Розглянемо коливання лінійного кристала з базисом, що складається з двох різних атомів. Маси атомів дорівнюють M і m відповідно.

Запишемо рівняння руху атомів у базисі:

$$M\ddot{U}_n = -f(U_n - V_n) - f(U_n - V_{n-1}), \tag{4.16}$$

$$m\ddot{V}_n = -f(V_n - U_{n+1}) - f(V_n - U_n). \tag{4.17}$$

Розв'язок маємо у вигляді:

$$\begin{aligned} &V_n = V_n^{(a)} e^{-i\omega t}, && U_n = U_n^{(a)} e^{-i\omega t}, \\ &V_{n+1} = V_n e^{ika}, && U_{n+1} = U_n e^{ika}, \\ &V_{n-1} = V_n e^{-ika}, && U_{n-1} = U_n e^{-ika}. \end{aligned} \tag{4.18}$$

Таким чином, маємо:

$$\begin{cases} -M\omega^2 U_n = -f(U_n - V_n) - f(U_n - V_n e^{-ika}), \\ -m\omega^2 V_n = -f(V_n - U_n e^{ika}) - f(V_n - U_n). \end{cases} \tag{4.19}$$

Отримано систему алгебраїчних рівнянь з двома невідомими амплітудами:

$$\begin{cases} U_n(M\omega^2 - 2f) + V_n(1 + e^{-ika})f = 0, \\ U_n(1 + e^{ika})f + V_n(m\omega^2 - 2f) = 0. \end{cases}$$

Маємо систему лінійних однорідних рівнянь. Система має нетривіальні рішення, якщо визначник, побудований з коефіцієнтів, дорівнює нулю:

$$\begin{vmatrix} M\omega^2 - 2f & f(1 + e^{-ika}) \\ f(1 + e^{ika}) & m\omega^2 - 2f \end{vmatrix} = 0, \tag{4.20}$$

звідки

$$\begin{aligned} &(M\omega^2 - 2f)(m\omega^2 - 2f) - f^2(1 + e^{-ika})(1 + e^{ika}) = 0, \\ &Mm\omega^4 - 2\omega^2 f(M + m) + 4f^2 - f^2(2 + 2\cos ka) = 0. \end{aligned} \tag{4.21}$$

З урахуванням

$$\cos z = \frac{1}{2}(e^{iz} + e^{-iz}), \tag{4.22}$$

$$\sin^2\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2}(1 - \cos\alpha), \tag{4.23}$$

отримаємо біквадратне рівняння для частот:

$$Mm\omega^4 - 2\omega^2(M + m)f + 4f^2\sin^2\frac{ka}{2} = 0, \tag{4.24}$$

$$\omega^4 - 2\omega^2\frac{M + m}{Mm}f + \frac{4f^2}{Mm}\sin^2\frac{ka}{2} = 0, \tag{4.25}$$

$$\omega^2 = f\frac{M + m}{Mm}\left[1 \pm \sqrt{1 - 4\frac{Mm}{(M + m)^2}\sin^2\frac{ka}{2}}\right]. \tag{4.26}$$

Отже:

$$\omega_1^2 = f\frac{M+m}{Mm}\left[1+\sqrt{1-4\frac{Mm}{(M+m)^2}\sin^2\frac{ka}{2}}\right], \qquad (4.27)$$

$$\omega_2^2 = f\frac{M+m}{Mm}\left[1-\sqrt{1-4\frac{Mm}{(M+m)^2}\sin^2\frac{ka}{2}}\right]. \qquad (4.28)$$

Розглянемо значення ω_1 и ω_2 на межі першої зони Брілюена. Так як, $ka = \pm\frac{\pi}{a}\cdot a$, то можна записати:

$$\omega_1^2 = f\frac{m+M}{Mm}(1+\frac{M-m}{M+m}) = f\frac{m+M}{Mm}(\frac{M+m+M-m}{M+m}) = \frac{2f}{m}, \qquad (4.29)$$

$$\omega_2^2 = f\frac{m+M}{Mm}(1-\frac{M-m}{M+m}) = f\frac{m+M}{Mm}(\frac{M+m-M+m}{M+m}) = \frac{2f}{M}, \qquad (4.30)$$

при цьому необхідно мати наувазі, що $M > m$.

Як і в багатоатомному ланцюжку атомів, періодична гранична умова Борна-Кармана знову приводить до N нееквівалентних значень k.

Для кожного з N значень k є два рішення, що дає в цілому 2N нормальних коливань (мод), як і повинно бути при 2N ступенях свободи. Дві криві $\omega = \omega(k)$ називаються двома гілками закона дисперсії (див. рис. 4.5).

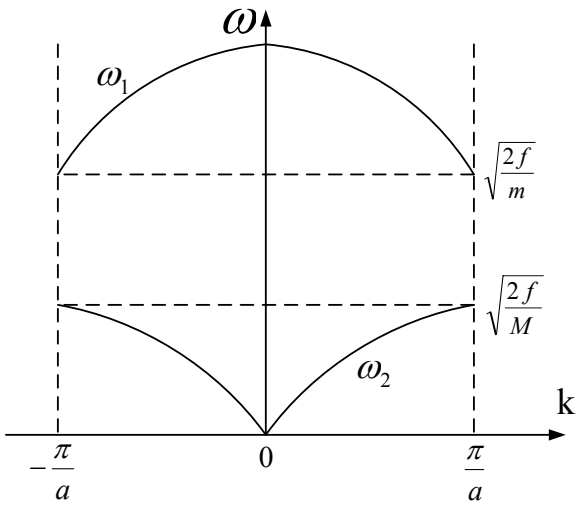


Рисунок 4.5 – Дві гілки закона дисперсії

Гілка $\omega_2 = \omega_2(k)$ називається акустичною, тому що її закон дисперсії при малих n має вигляд $\omega_2 = const \times k$, що характерно для звукових хвиль.

Дійсно, при $\frac{ka}{2} << \frac{\pi}{2}$, маємо $\sin^2 \frac{ka}{2} \approx 0$. Оскільки $\sqrt{1-x} \approx 1 - \frac{1}{2}x$ при x<<1, то можна записати:

$$\omega_2^2 = f\frac{M+m}{Mm}\left[1 - 1 + 2\frac{Mm}{(M+m)^2}\sin^2\frac{ka}{2}\right] = \frac{2f}{M+m}\sin^2\frac{ka}{2}, \qquad (4.31)$$

отже,

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2f}{M+m}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right| \approx \sqrt{\frac{2f}{M+m}}\left|\frac{ka}{2}\right|. \qquad (4.32)$$

При акустичних коливаннях елементарний осередок робить коливання як єдине ціле.

Гілка $\omega_1 = \omega_1(k)$ називається оптичною гілкою (див. рис. 4.5). У цьому випадку сусідні атоми коливаються в протилежних фазах. Ці коливання можна розглядати як коливання одна щодо одної підграток з однорідних атомів, вставлених одна в іншу. Така ситуація виникає при впливі на кристал електромагнітних хвиль.

Оптичні коливання виникають і в тому випадку, якщо елементарна комірка містить два і більше однорідних атомів. Оптичні коливання виникають в результаті коливань однієї підгратки щодо іншої.

Отримані результати можна узагальнити на випадок коливань тримірного кристала з базисом із S атомів. Кожному значенню k відповідає 3S нормальних коливань, з них 3 гілки – акустичні та 3S – 3 – оптичні.

4.2 Поняття про фонони

Кожне нормальне коливання несе з собою енергію та імпульс. Можна показати, що енергія нормального коливання гратки дорівнює енергії осцилятора, що має масу, рівну масі атомів, що коливаються, і здійснює коливання з частотою, рівною частоті нормального коливання. Таким чином, повна енергія кристала, що складається з N атомів, які роблять коливання, дорівнює енергії 3N незалежних осциляторів. У цьому сенсі система з N пов'язано коливаючихся атомів еквівалентна набору з 3N осциляторів. Слід підкреслити, що осцилятори не мають нічого спільного з реальними атомами, кожен осцилятор представляє одне з нормальних коливань гратки, в якому беруть участь всі атоми кристала, здійснюючи його з однієї і тією ж частотою ω.

Коливання атомів у кристалі представляють собою квантові гармонійні осцилятори. Енергія квантового осцилятора визначається співвідношенням:

$$E_n = \frac{h}{2\pi}\omega(\frac{1}{2}+n), \tag{4.33}$$

де n=0, 1, 2,…

Енергія коливань атомів має дискретний спектр і, отже, пружні хвилі, пов'язані з поширенням коливань, так само квантуються. Квант звукового поля називається фонон. Поле пружних хвиль, заповнюючих кристал, можна трактувати як газ, утворений квантами звукового поля – фононами, що володіють енергією $E_ф = \frac{h}{2\pi}\omega$, та імпульсом $\vec{P}_ф = \frac{h}{2\pi}\vec{k}$. Фонони є бозонами і підкоряються статистиці Бозе–Ейнштейна.

Оцінимо масу спокою фонона:

$$h\nu = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \tag{4.34}$$

звідки

$$m_0 = \frac{h\nu\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{c^2}. \qquad (4.35)$$

Так як $v \sim 10^3$ м/с, v/с << 1, $\nu \sim 10^{13}$Гц, то $m_0 = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{10^{-34}\cdot 10^{13}}{10^{17}} \sim 10^{-38}$ (кг).

Фонон є квазічасткою, так як він може існувати лише в твердих тілах. Існування фононів пов'язане з певною структурою і збудженням макроскопічного тіла. Часто про імпульс фонона говорять як про квазі-імпульс, підкреслюючи, що фонон — квазічастка.

Ідея про можливість подання коливань кристала у вигляді сукупності фононів була висловлена І. Є. Таммом у 1930 р.

Відзначимо, що прийнято говорити про h не як про квантове число, а як про число присутніх фононів даного типу.

4.3 Теплоємність кристалів

4.3.1 Закон Дюлонга і Пті

Енергія кристала визначається як:

$$\overline{E} = \overline{E}_{ел.} + \overline{E}_{гр.}, \qquad (4.36)$$

де $\overline{E}_{ел.}$ — енергія електронної підсистеми, $\overline{E}_{гр.}$ — енергія коливань кристалічної гратки.

У кристалах, що складаються з N вузлів (атомів), можливі 3N незалежних коливань. Крім того, в діелектричних кристалах при не дуже високих температурах, вільних електронів немає, тому $\overline{E} = \overline{E}_{гр.}$.

Якщо вважати, що осцилятори є класичними, то середня енергія осцилятора $\varepsilon = kT$, отже, $\overline{E} = 3NkT$. У цьому випадку теплоємність кристала визначається формулою:

$$C_V = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = 3Nk. \qquad (4.37)$$

Для одного моля речовини:

$$C_V = 3N_A k = 3R. \qquad (4.38)$$

Цей результат відомий як закон Дюлонга і Пті. Експериментально встановлено, що в широкому інтервалі температур теплоємність кристалів підкоряється закону Дюлонга і Пті. Але в області високих і низьких температур спостерігаються відхилення (див. рис. 4.6).

В області високих температур підвищення C_V обумовлено появою електронних ступенів свободи.

При зниженні температури теплоємність падає набагато нижче значення Дюлонга і Пті, прагнучи до нуля при нульовій температурі.

Поведінка C_V при низьких температурах в рамках класичної теорії пояснення не отримує.

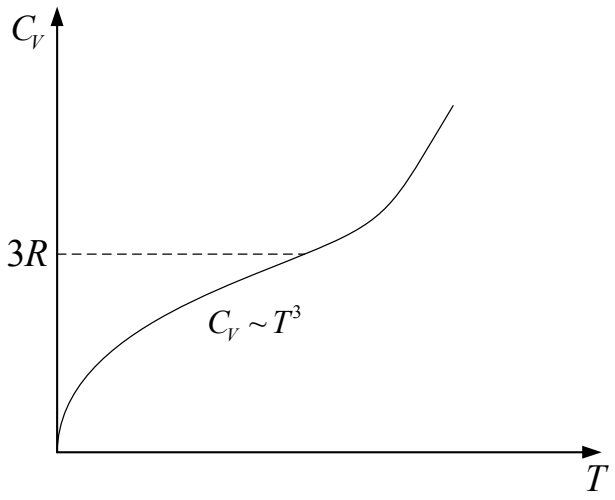


Рисунок 4.6 – Залежність теплоємності кристалів від температури

Відзначимо, що молярна теплоємність хімічно складних тіл, які складаються з різних атомів, дорівнює:

$$C_V = 3nR, \qquad (4.39)$$

де n — загальне число часток в хімічній формулі сполуки (закон Неймана – Коппа).

4.3.2 Модель Ейнштейна

Труднощі класичної теорії були подолані після того, як теорія теплоємності була розглянута на квантовій основі. Відповідно до моделі Ейнштейна тверде тіло розглядається як система квантових осциляторів з частотою ν. Осцилятори розглядалися як тримірні, тобто володіли трьома ступенями свободи. На кожну ступінь свободи доводиться енергія теплових коливань $\bar{\varepsilon}$, рівна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}. \tag{4.40}$$

Тоді

$$\bar{E} = 3N\bar{\varepsilon} = \frac{3Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kt}} - 1} + E_0, \tag{4.41}$$

де $E_0 = 3N\dfrac{h\nu}{2}$ – енергія нульових коливань.

Якщо виконується умова $h\nu << kT$, то $e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \dfrac{h\nu}{kT}$, в цьому випадку $\bar{\varepsilon}$ переходить у класичну формулу $\bar{\varepsilon} = kT$ (енергією нульових коливань нехтуємо).

Тоді енергія 1 моля визначається як

$$\bar{E} = 3N_A\bar{\varepsilon} = \frac{3N_A h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{4.42}$$

Частоту $\omega = 2\pi\nu$ називають ейнштейнівською частотою ω_E. Можна ввести температуру Ейнштейна:

$$\theta_E = \frac{h\omega_E}{2k\pi}. \tag{4.43}$$

Вираз для C_V виходить як

$$C_V = \partial\overline{E} / \partial T \,. \qquad (4.44)$$

Згода результатів за моделлю Ейнштейна носить якісний характер. Це пов'язано з тим, що розглядання коливань твердого тіла у вигляді набору ідеальних осциляторів не може бути коректним.

Задача про спектр частот кристалічної гратки твердого тіла розглядалася Дебаєм, а потім Борном і Карманом.

4.3.3 Модель Дебая

За Дебаєм тверде тіло розглядаємо як безперервний континуум (дискретною структурою нехтуємо). В результаті теплових коливань у твердому тілі утворюється система стоячих хвиль, причому існують хвилі з частотами від нуля до $\nu_{\max}$. Гранична частота пружних хвиль пов'язана з мінімальною довжиною хвилі $\lambda_{\min} = 2a$, яка може поширюватися в кристалі.

Так як число атомів у кристалі N>>1, то розподіл хвиль по частотах будемо вважати практично безперервним.

Взагалі кажучи, середня енергія квантового осцилятора, що припадає на одну ступінь свободи, дорівнює:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kt}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \quad . \qquad (4.45)$$

Внесок нульових коливань обмежений, тому що існує гранична частота коливань. Так як нульові коливання не пов'язані з термічним збудженням, то внесок нульових коливань в енергію кристала розглядати не будемо.

Введемо число хвиль, проекції хвильових векторів яких лежать в інтервалі значень від k_x до k_x+dk_x, від k_y до k_y+dk_y, від k_z до k_z+dk_z:

$$dN_l' = \frac{V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z,$$
$$dN_\tau' = \frac{2V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z, \quad (4.46)$$

де індекс $''l''$ означає поздовжні хвилі, $''\tau''$– поперечні хвилі.

Щоб утворилася стояча хвиля, необхідно виконання умов:

$$l_x = N_x \lambda,\ l_y = N_y \lambda,\ l_z = N_z \lambda. \quad (4.47)$$

Так як $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, то

$$N_x = \frac{l_x}{2\pi} k_x,\ \ N_y = \frac{l_y}{2\pi} k_y,\ \ N_z = \frac{l_z}{2\pi} k_z; \quad (4.48)$$

$$dN = dN_x \cdot dN_y \cdot dN_z. \quad (4.49)$$

Так як нас цікавить кількість хвиль з певним значенням модуля хвильового вектора, то перейдемо до сферичних координат у просторі хвильових векторів:

$$dN_l' = \frac{V}{(2\pi)^3} k^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi dk. \quad (4.50)$$

Проінтегрувавши по всіх можливих кутах, отримаємо

$$dN_l' = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} k^2 dk, \quad (4.51)$$

аналогічно,

$$dN_\tau' = \frac{8\pi V}{(2\pi)^3} k^2 dk. \quad (4.52)$$

При цьому $k = \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi\nu}{v}$, тоді

$$k^2 dk = \frac{(2\pi\nu)^2}{v} \frac{2\pi}{v} d\nu, \quad (4.53)$$

$$dN_l' = \frac{4\pi V}{v_l^3} \nu^2 d\nu, \quad (4.54)$$

$$dN'_\tau = \frac{8\pi V}{v_\tau^3} v^2 dv. \qquad (4.55)$$

Загальне число хвиль з частотами від ν до $\nu + d\nu$ дорівнює:

$$dN' = 3\frac{4\pi V v^2 dv}{v^3}, \qquad (4.56)$$

де $\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3}(\frac{1}{v_l^{\ 3}} + \frac{2}{v_\tau^{\ 3}})$ – усереднене значення швидкості.

Середня енергія цих dN′ хвиль дорівнює:

$$d\overline{E} = \overline{\varepsilon} dN' = 3\frac{4\pi V v^2 dv}{v^3}\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = 3\frac{4\pi V h}{v^3}\frac{v^3 dv}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \qquad (4.57)$$

звідки випливає, що

$$\overline{E} = 3\frac{4\pi V h}{v^3}\int_0^{\nu\max}\frac{v^3 dv}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad (4.58)$$

Максимальну частоту $\nu_{\max}$ можна визначити з умови нормування:

$$3N = \int_0^{\nu_{\max}} 3\frac{4\pi V}{v^3} v^2 dv, \qquad (4.59)$$

звідки

$$3N = 3\frac{4\pi V}{v^3}\frac{1}{3}\nu^3{}_{\max}, \qquad (4.60)$$

тоді

$$\nu_{\max} = v\left(\frac{3N}{4\pi v}\right)^{\frac{1}{3}}. \qquad (4.61)$$

У разі моноатомних кубічних граток V=Na^3, $\nu_{\max} = \frac{v}{a}(\frac{3}{4\pi})^{\frac{1}{3}}$.

Оцінимо максимальну частоту $\nu_{\max}$:

$$v \approx 10^3\, м/с, a \approx 10^{-10}\,\text{м}, \nu\max \approx 10^{13}\,\text{Гц}.$$

Розглянемо вираз для середньої енергії $\overline{E}$. Введемо безрозмірну змінну

$$x = \frac{h\nu}{kT}. \tag{4.62}$$

Тоді

$$\overline{E} = 3\frac{4\pi Vh}{v^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{kT}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \tag{4.63}$$

Введемо поняття <u>температури Дебая</u> $\theta_Д$ з міркувань:

$$\frac{h\nu_{\max}}{k\theta_Д} = 1, \tag{4.64}$$

звідки

$$\theta_Д = \frac{h\nu_{\max}}{k}. \tag{4.65}$$

Температура $\theta_Д$ є характеристичною температурою. Вище за неї порушуються всі коливання, а нижче деякі коливання починають «вимерзати».

Тоді вираз для $\overline{E}$ приймає вигляд:

$$\vec{E} = \frac{9N(kT)^3}{v^3{}_{\max}h^3} kT \int_0^{\frac{\theta_Д}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 9N\left(\frac{T}{\theta_Д}\right)^3 kT \int_0^{\frac{\theta_Д}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \tag{4.66}$$

Функція

$$D\left(\frac{\theta_Д}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_Д}\right) \int_0^{\frac{\theta_Д}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = D(\eta) = \frac{3}{\eta^3} \int_0^{\eta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \tag{4.67}$$

де $\eta = \frac{\theta_Д}{T}$ – функція Дебая.

Отже,

$$\overline{E} = 3NkTD\left(\frac{\theta_Д}{T}\right). \tag{4.68}$$

Для одного моля речовини маємо:

$$\overline{E} = 3RTD\left(\frac{\theta_Д}{T}\right), \tag{4.69}$$

тобто цей вираз відрізняється від класичного виразу функцією Дебая.

Розглянемо випадок <u>високих температур</u> (T>>$\theta_Д$). В цьому випадку x<<1, отже, $e^x \approx 1 + x$:

$$\overline{E} = 9N(\frac{T}{\theta_Д})^3 kT \int_0^{\frac{\theta_Д}{T}} x^2 dx = 9N(\frac{T}{\theta_Д})^3 kT \frac{1}{3}(\frac{\theta_Д}{T})^3 = 3NkT,$$

отже, $C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = 3Nk$. Отримано закон Дюлонга і Пті.

В області <u>низьких температур</u> (T<<$\theta_Д$), тоді $\frac{\theta_Д}{T} \to \infty$. Отже, маємо:

$$\overline{E} = 9N(\frac{T}{\theta_Д})^3 kT \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 9N(\frac{T}{\theta_Д})^3 kT \frac{\pi^4}{15},$$

де $\int_o^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$.

Визначимо теплоємність;

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = 9N(\frac{T}{\theta_Д})^3 k \frac{4\pi^4}{15} = \frac{12}{5}\pi^4 Nk(\frac{T}{\theta_Д})^3. \qquad (4.70)$$

Отримано закон <u>кубів Дебая</u>.

Таким чином, у наближенні Дебая при $T \to 0$ теплоємність твердого тіла прагне до нуля за законом $C_v \approx T^3$. Теорія Дебая описує теплоємність кристала як в області високих, так і в області низьких температур.

Відзначимо, що дебаєвська модель твердого тіла є спрощеним уявленням твердого тіла. Тому висновки цієї теорії добре збігаються з експериментальними даними для кристалів з простими гратками (хімічні елементи і деякі прості з'єднання типу галоїдних солей або оксидів). Застосування теорії Дебая до тіл складної структури стає важким. У молекулярних кристалах, наприклад, крім поступально – коливальних ступенів свободи молекули доводиться враховувати крутильні коливання

молекули і коливання атомів або групи атомів всередині молекули, тобто енергетичний спектр виявляється надзвичайно складним.

У теорії Дебая енергія кристала ототожнюється з енергією стоячих хвиль. У стоячій хвилі вузли і пучності закономірно розподілені в просторі, тому виключається можливість теплових флуктуацій, абсолютно неминучих при тепловому русі.

Розглядаючи раніше теорію Дебая не як наближену теорію, а надаючи більш загальний сенс, експериментатори підганяли спостережувану теплоємність до значень, знайдених з теорії, вважаючи при цьому, що величина $\theta_Д$ може залежати від температури Т. Це пов'язано з прийнятими в теорії Дебая наближеннями, згідно з якими реальний кристал замінюється пружним континуумом (з максимальною частотою коливань ν_{max}).

Оскільки загальне число хвиль з частотами від ν до ν+dν визначається співвідношенням

$$dN' = 3\frac{4\pi v}{v^3}\nu^2 dv, \tag{4.71}$$

то функція розподілу частот: $Z(\nu) = 3\frac{4\pi v}{v^3}\nu^2 dv$, тобто $Z(\nu) \sim \nu^2$.

Значить, у наближенні Дебая:

$$Z_Д(\nu) = \begin{cases} \frac{9N}{v^3}\nu^2, \ при \ \nu \le \nu_{\max}; \\ 0, \ при \ \nu > \nu_{\max}. \end{cases} \tag{4.72}$$

У реальних кристалах параболічна залежність $Z(\nu) \sim \nu^2$ застосовна тільки в області низьких частот, а в області високих частот є істотні відхилення від параболічної залежності (див. рис. 4.7). Це пов'язано з тим, що довжини хвиль низькочастотних збуджень значно перевищують міжатомні відстані, і тому їх розповсюдження істотно не залежить від будови кристалів.

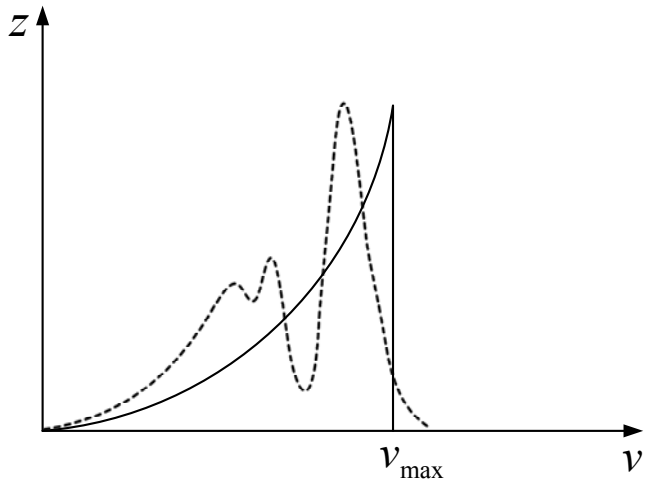


Рисунок 4.7 – Вид функції $Z(\nu)$ при різних частотах

4.3.4 Коливання кристалічної гратки як газ фононів

Так як нормальні коливання незалежні, то сукупності пружних хвиль в кристалі можна поставити у відповідність ідеальний рівноважний бозе – газ фононів. Фононний газ є повністю виродженим, так як число фононів – величина статистична (під виродженням розуміють будь-яке відхилення від статистики Максвелла-Больцмана).

Середнє число фононів у квантовому стані з енергією ε визначається розподілом Бозе-Ейнштейна:

$$\overline{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}, \tag{4.73}$$

де $\mu < 0$ – хімічний потенціал.

У стані рівноваги вільна енергія F мінімальна, при цьому $\frac{dF}{dN} = 0$, але, з іншого боку $\frac{dF}{dN} = \mu$, тобто $\mu = 0$. Умові $\mu = 0$ відповідає повне виродження фононного газу. Отже, маємо:

$$\overline{n} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{4.74}$$

Середня енергія дорівнює:

$$d\overline{E} = \varepsilon d\overline{N}\,, \tag{4.75}$$

де $d\overline{N}$ – середнє число фононів з енергіями в інтервалі від ε до ε+dε.

$$d\overline{N} = \overline{n}\,d\Omega\,, \tag{4.76}$$

де dΩ – число станів з частотами від ν до ν+dν.

Визначимо dΩ:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{h^3}\,, \tag{4.77}$$

де dΓ – елемент фазового об'єму.

Для однієї частки доступний фазовий об'єму Γ дорівнює:

$$\Gamma = \frac{4}{3}\pi\rho^3 V = 3\frac{4}{3}\pi\frac{h^3 v^3}{v^3}V\,, \tag{4.78}$$

звідки

$$d\Gamma = 3\frac{4\pi V h^3}{v^3}v^2 dv\,, \tag{4.79}$$

тоді

$$d\Omega = 3\frac{4\pi V v^2 dv}{v^3}\,, \tag{4.80}$$

де $\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_\tau^3}\right)$.

Таким чином,

$$d\overline{N} = 3\frac{4\pi V v^2 dv}{v^3}\cdot\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,, \tag{4.81}$$

отже,

$$d\overline{E} = 3\frac{4\pi V h}{v^3}\frac{v^3 dv}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,. \tag{4.82}$$

Таким чином,

$$d\overline{E} = 3\frac{4\pi V h}{v^3}\int_0^{\nu_{\max}}\frac{v^3 dv}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,. \tag{4.83}$$

Отримано той же результат, що і в теорії Дебая. Максимальна частота ν_{max}, як і в теорії Дебая, визначається з умови нормування:

$$3N = \int_0^{\nu_{max}} d\overline{N}\,. \tag{4.84}$$

4.3.5 Ангармонічні ефекти в кристалах

Гармонічне наближення було використано для пояснення пружних властивостей твердих тіл, а також для розгляду теплових коливань гратки та побудови теорії її теплоємності, яка досить добре узгоджується з експериментом.

У гармонічному наближенні зроблено припущення, що можна описати властивості твердого тіла, залишивши в розкладанні енергії взаємодії атомів поблизу її рівноважного значення лише перший незникаючий член, тобто

$$U(x) = \frac{1}{2} f x^2. \tag{4.85}$$

Однак з точки зору гармонічного наближення виявилося неможливим пояснити ряд добре відомих явищ, таких як теплові розширення твердих тіл та їх теплопровідність.

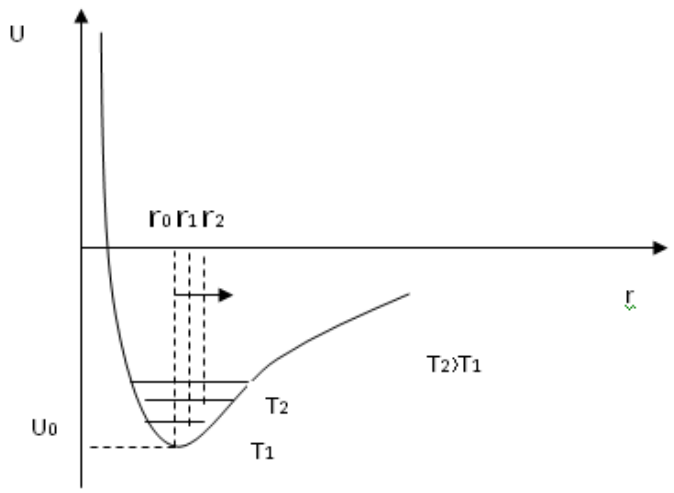


Рисунок 4.8 – Вид кривої U(r)

Розглянемо теплове розширення. З точки зору гармонічного наближення крива U (r) поблизу точки r_o (рівноважне положення) є симетричною. Нагрівання тіла в цьому випадку не могло б викликати його розширення, оскільки із збільшенням температури відбувалося б лише збільшення амплітуди коливань часток, а середні відстані між ними залишалися б незмінними.

У дійсності ж крива U (r) є несиметричною (див. рис. 4.8). Це означає, що коливання часток у твердому тілі є ангармонічним і необхідно враховувати наступний член розкладання, що відображає цю асиметрію, тобто

$$U(x) = \frac{1}{2}fx^2 - \frac{1}{3}gx^3, \tag{4.86}$$

де g – коефіцієнт ангармонічності.

Отже,

$$F = -fx + gx^2. \tag{4.87}$$

При відхиленні частки вправо від r_o ($x = r - r_o > 0$) доданок $\frac{1}{3}gx^3$ віднімається від $\frac{1}{2}fx^2$ і крива йде більш полого; при відхиленні частки ліворуч від r_0 ($x < 0$) доданок $\frac{1}{3}gx^3$ додається до $\frac{1}{2}fx^2$ і крива U(r) йде більш круто. Несиметричний характер потенціальої кривої призводить до того, що управо частка відхиляється більш сильно, ніж вліво. Внаслідок цього середнє положення частки зміщується при нагріванні. Таким чином, при нагріванні тіла середня відстань між частками збільшується і тіло розширюється. Середнє значення сили F, що виникає при зсуві частки від положення рівноваги, дорівнює нулю, тобто

$$\overline{F} = -f\overline{x} + g\overline{x}^2 = 0, \tag{4.88}$$

звідки при $g = 0$, $\overline{x} = 0$

$$\bar{x} = \frac{g}{f}\,\bar{x}^2 . \qquad (4.89)$$

Будемо вважати кристал симетричним, тоді з підвищенням температури всі його лінійні розміри змінюються однаковим чином. У кристалах же з некубічною симетрією коефіцієнти розширення залежать від напрямку. Коефіцієнти теплового розширення за трьома кристалографічними осями називаються головними коефіцієнтами теплового розширення кристала (вони позначаються α_1, α_2, α_3).

Коефіцієнт лінійного розширення визначається наступним чином:

$$\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p . \qquad (4.90)$$

Для ізотропних твердих тіл

$$\alpha \approx \frac{1}{3}\beta , \qquad (4.91)$$

де $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ - коефіцієнт об’ємного розширення.

У термодинаміці доводиться, що питомі теплоємності c_p і c_v пов'язані між собою співвідношенням:

$$c_p - c_V = \frac{B}{\rho} T\beta^2 , \qquad (4.92)$$

де $B = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ – модуль всебічного стиску.

Так як α для багатьох речовин становить $10^{-4} - 10^{-5}{}^{\circ}C^{-1}$, то це обумовлює незначну різницю питомих теплоємностей c_P і c_V для твердих тіл.

Можна також довести, що

$$\alpha = \frac{\gamma c_V}{3B} , \qquad (4.93)$$

де γ – параметр Грюнайзена.

Подібна формула була вперше отримана Грюнайзеном для металів. Для різних металів параметр Грюнайзена складає 1,5-2,5.

Так як модуль всебічного стиску слабко залежить від температури, то, вважаючи параметр Грюнайзена величиною постійною, можна зробити висновок, що коефіцієнт теплового розширення повинен мати таку ж залежність від температури, як і питома теплоємність c_V, тобто:

1) $\alpha \sim T^3$ при $T \to 0$,

2) $\alpha \sim \text{const}$ при $T >> \theta_Д$.

Відношення $\frac{\alpha}{c_V}$ є незмінною величиною (закон Грюнайзена).

Відзначимо, що для металів необхідно враховувати внесок електронів у теплоємність. Однак це стає істотним лише при температурах, за яких електронний внесок у теплоємність порівняний з фононним, тобто при температурах порядку 10К і нижче. Так як теплоємність електронного газу $C_{ел} \sim T$, то в металах при дуже низьких температурах коефіцієнт теплового розширення $\alpha \sim T$. Така поведінка α підтверджується експериментально.

Другим ефектом, обумовленим ангармонізмом коливань атомів, є тепловий опір твердих тіл або теплопровідність.

Поява ангармонізма коливань призводить до того, що нормальні коливання гратки втрачають незалежний характер і відбувається взаємодія між ними, тобто обмін енергією і зміна напрямку поширення. Саме внаслідок протікання таких процесів взаємодії пружних хвиль стає можливою передача енергії від коливань однієї частоти до коливань іншої частоти і встановлення в кристалі теплової рівноваги.

Опис процесів розсіювання нормальних коливань зручно розглядати з точки зору взаємодії фононів. Якщо в гармонічному наближенні фонони розглядаються як ідеальний газ (тобто газ невзаємодіючих фононів), то в ангармонічному наближенні необхідно враховувати взаємодію між фоно-

нами (див. рис. 4.9), в результаті якої можуть відбуватися процеси розщеплення фонона на два і більше або утворення одного фонона з двох. Такі процеси називаються фонон-фононним розсіюванням. У таких процесах виконуються закони збереження енергії та квазіімпульсу.

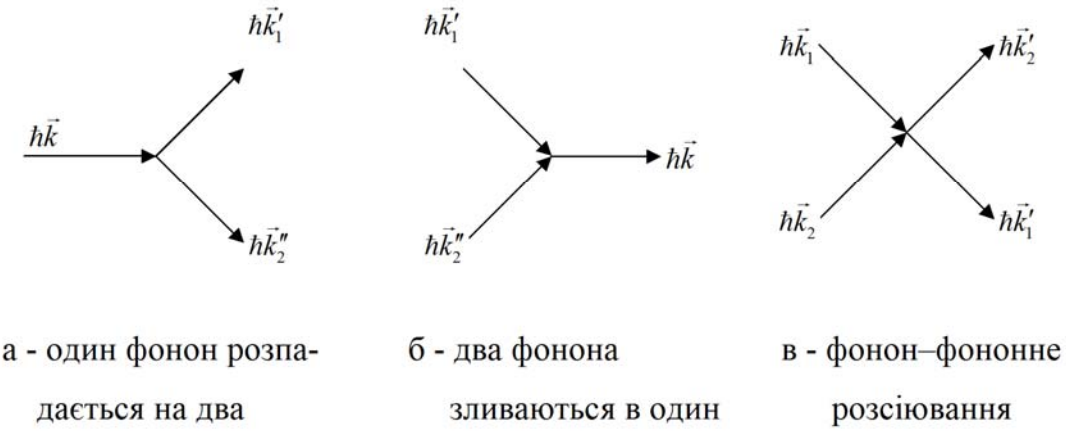


Рисунок 4.9 – Види процесів при взаємодіях між фононами

<u>Закон збереження квазіімпульсу</u> виконується з точністю до довільного вектора оберненої гратки $\vec{G}$. Так, при злитті двох фононів з квазіімпульсами $\hbar\vec{k}_1$ і $\hbar\vec{k}_2$ в один фонон з квазіімпульсом $\hbar\vec{k}$ (або при розпаді одного фонона на два фонони) закон збереження енергії має вигляд:

$$\hbar\omega_{S1}\left(\vec{k}_1\right)+\hbar\omega_{S2}\left(\vec{k}_2\right)=\hbar\omega_S\left(\vec{k}\right), \tag{4.94}$$

де s – номер гілки коливань.

При цьому для квазіімпульсів виконується рівність:

$$\hbar\vec{k}_1+\hbar\vec{k}_2=\hbar\vec{k}+\hbar\vec{G}. \tag{4.95}$$

При $\vec{G}=0$ маємо, що $\hbar\vec{k}_1+\hbar\vec{k}_2=\hbar\vec{k}$. Зіткнення, для яких виконується остання рівність, називається нормальним процесом (N-процесом). Взаємодія, в результаті якої сума хвильових векторів змінюється на величину $\vec{G}$, називається процесом перекидання (U-процесом). Ця назва

обумовлена тим, що вектор $\vec{G}$ переводить вектор $\vec{k}$ в першу зону Брілюена, в якій знаходяться вектори $\vec{k}_1$ і $\vec{k}_2$.

Фононний газ здійснює граткову теплопровідність. Потік тепла, що переноситься фононами, визначається виразом:

$$\vec{Q} = \sum_{\vec{k}} \sum_{s} n_{\vec{k}s} \hbar\omega_s\left(\vec{k}\right) grad_{\vec{k}} \hbar\omega_s\left(\vec{k}\right), \tag{4.96}$$

де $n_{\vec{k}s}$ - число квазічасток (фононів), що мають імпульс $\hbar\vec{k}$ та енергію $\hbar\omega_s\left(\vec{k}\right)$.

Якщо розподіл фононів по квазіімпульсах є ізотропним, то потік енергії дорівнює нулю. Якщо у розподілі фононів по квазіімпульсах виникає переважний напрямок (наприклад, під впливом градієнта температури), фонони переносять тепловий потік. У відсутність процесів, що прагнуть відновити ізотропний розподіл фононів, теплоопір дорівнював би нулю, і з'явившийся тепловий потік залишався б незмінним. У реальних діелектриках і напівпровідниках теплоопір не дорівнює нулю. Це вказує на існування процесів, що змінюють сумарний квазіімпульс фононів, такими процесами є процеси перекидання. Саме ці процеси вносять внесок у теплоопір кристалів.

Відзначимо, що в металах переважає теплопровідність, здійснювана електронами провідності.

Експериментально встановлено закон Фур'є, що описує процес теплопереносу:

$$q = -\kappa \left| \frac{dT}{dx} \right|, \tag{4.97}$$

де q – густина потоку тепла;

κ – коефіцієнт теплопровідності.

У кінетичній теорії газів доведено, що коефіцієнт теплопровідності газів дорівнює:

$$\kappa = \frac{1}{3}\overline{\lambda}\overline{v}c_V\rho\,, \tag{4.98}$$

де $\overline{\lambda}$ – довжина вільного пробігу молекул газу;

v – швидкість їх теплового руху;

c_V – питома теплоємність газу.

Цей вираз перетворимо до виду:

$$\kappa = \frac{1}{3}\overline{\lambda}\overline{v}c'_V\,, \tag{4.99}$$

де c'_V – теплоємність одиниці об'єму газу ($c'_V = c_V\rho$).

Цю формулу застосуємо до фононного газу, підставивши в неї c'_V – теплоємність одиниці об'єму кристала (фононного газу), $\overline{\lambda}_ф$ – довжину вільного пробігу фононів та v – швидкість звуку (швидкість фононів). Тоді отримаємо вираз для коефіцієнта теплопровідності гратки:

$$\kappa_{гр} = \frac{1}{3}\overline{\lambda}_ф\overline{v}c'_V\,. \tag{4.100}$$

Довжина вільного пробігу фононів

$$\lambda_ф \sim \frac{1}{n_ф\sigma_ф}\,, \tag{4.101}$$

де $n_ф$ – концентрація фононів;

$\sigma_ф$ – ефективний переріз розсіяння.

<u>При температурах</u> $T < \theta_Д$ концентрація $n_ф$ фононів падає зі зменшенням Т, внаслідок чого довжина вільного пробігу зростає і при $T \le \frac{\theta_Д}{20}$ досягає величини, порівнянної з розміром кристала. Так як стінки кристала звичайно погано відбивають фонони, подальше зниження Т не призводить до збільшення $\overline{\lambda}_ф$, яка визначається в цьому випадку розміром кристала. Температурна залежність теплопровідності гратки визначається залежністю від Т теплоємності кристала c'_V. В області низьких те-

мператур $c'_v \sim T^3$, тому $k_{гр.} \sim T^3$. Цей висновок підтверджується дослідженнями.

<u>В області високих температур</u> c'_V практично не залежить від температури і коефіцієнт теплопровідності $k_{реш} \sim \frac{1}{T^x}$, де x лежить у діапазоні від 1 до 2. Це пояснюється тим, що концентрація фононів пропорційна T, тому що

$$\bar{n}\left(\vec{k}\right) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega\left(\vec{k}\right)}{kT}} - 1} \approx \frac{kT}{\hbar\omega\left(\vec{k}\right)}. \qquad (4.102)$$

Зі зростанням T зростає концентрація фононів, проте підвищення $n_ф$ супроводжується посиленням інтенсивності фонон – фононного розсіювання та зменшенням довжини вільного пробігу $\bar{\lambda}_ф$ фононів.

На рисунку 4.10 приведена залежність $\kappa_{гр.}$ від температури.

Залежність κ для металів від температури значно відрізняється від граткової теплопровідності. Цю залежність розглянемо при вивченні властивостей металів.

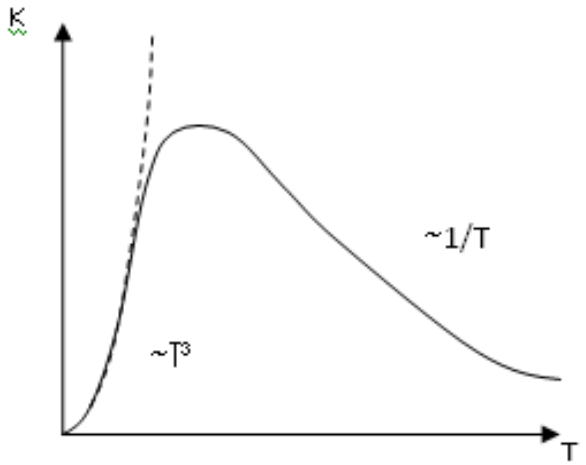
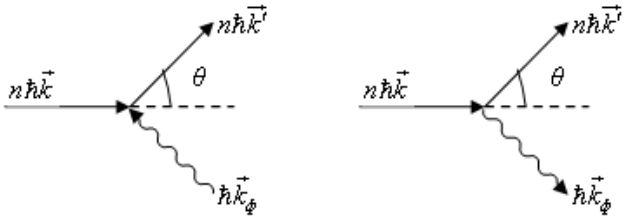


Рисунок 4.10 – Вид залежності $\kappa_{гр.}$ від температури

4.3.6 Визначення фононного спектра

Рентгенівське випромінювання, потік нейтронів, потік електронів відчувають розсіювання на теплових коливаннях кристалічної гратки і, отже, розсіюються на фононах. Поряд з пружним розсіюванням спостерігається непружне розсіювання. Вимірюючи ефекти, пов'язані з непружним розсіюванням, що призводить до народження або поглинання фононів, можна вивчати фононні спектри кристалів.

Розглянемо розсіювання фотонів з випусканням або поглинанням фононів. Якщо фотони видимого світла (найчастіше використовуються лазерні пучки високої інтенсивності) розсіюються з випусканням або поглинанням фононів (див. рис. 4.11), то зрушення енергії можна виміряти за допомогою інтерференційних методів.



а – з поглинанням фонона; б – з випусканням фонона

Рисунок 4.11 – Види розсіювання фотонів кристалами

Тут n – показник заломлення кристала (частота світла в кристалі не змінюється, а швидкість стає рівною c/n).

Можливе розсіювання фотона на кут θ, яке супроводжується поглинанням фонона з хвильовим вектором $\vec{k}_\phi$ (антистоксів процес на рис. 4.11 а) і випусканням фонона з хвильовим вектором $\vec{k}_\phi$ (стоксів процес на рис. 4.11 б).

У таких процесах виконуються закони збереження:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\omega_s\left(\vec{k}_\phi\right), \tag{4.103}$$

$$n\hbar\vec{k}' = n\hbar\vec{k} \pm \hbar\vec{k}_\phi + \hbar\vec{G}\,. \tag{4.104}$$

Тут верхній знак відноситься до процесу, в якому відбувається поглинання фонона (вони дають антистоксову компоненту розсіяного випромінювання або "фіолетові"супутники), а нижній – до процесів з випусканням фонона (стоксова компонента або "червоні"супутники).

Оскільки хвильові вектори фотонів малі у порівнянні з розмірами зони Брілюена, для хвильових векторів фононів, що лежать в першій зоні Брілюена, закон збереження квазіімпульсу може бути виконаний, якщо $\vec{G} = 0$.

ЛЕКЦІЯ 5. ЗОННА ТЕОРІЯ КРИСТАЛІВ

5.1 Електрон в періодичному полі кристала

Атоми (іони) в ідеальному кристалі розташовані таким чином, що утворюють регулярну періодичну структуру. Тому необхідно розглянути задачу про електрон в потенціальному полі $U\left(\vec{r}\right)$, яке має періодичність гратки Браве, що лежить в основі такої структури.

Оскільки повна періодичність – це ідеалізація, то задачу розбивають на дві частини: 1) розгляд гіпотетичного ідеального кристала з абсолютно періодичним потенціалом; 2) вивчення впливу на властивості кристала всіляких відхилень від повної періодичності, які розглядаються як малі збудження.

Задача про рух електронів у кристалі є багатоелектронною задачею.

Хвильова функція кристала:

$$\psi = \psi\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \vec{r_3}, ..., \vec{r_N}, \vec{R_1}, \vec{R_2}, \vec{R_3}, ..., \vec{R_N}\right), \tag{5.1}$$

де $\vec{r}$ – радіус-вектор електрона;

$\vec{R}$ – радіус-вектор іонів (атомів або ядер).

Стаціонарне рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \tag{5.2}$$

де $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_i + \hat{U}_{ii} + \hat{U}_{ie} + \hat{U}_{ee}$, тобто повний гамільтоніан твердих тіл містить не тільки одноелектронні потенціали, що описують взаємодію електронів з атомними ядрами, а й парні потенціали, що описують взаємодії між електронами, а також між іонами.

Розглянемо складові, що входять в повний гамільтоніан:

$$\hat{T}_e = \sum_{k=1}^{N} \hat{T}_{ek}, \qquad \hat{T}_i = \sum_{k=1}^{N} \hat{T}_{ik}. \tag{5.3}$$

Всі потенціальні енергії є подвійними сумами в силу парних взаємодій. Хвильова функція кристала не може бути представлена у вигляді добутку функцій окремих часток.

Першим спрощенням є адіабатичне наближення: будемо вважати, що іони нерухомі (так як маса іона багато більше маси електрона). Отже, маємо:

$$\psi = \psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, ..., \vec{r}_N, \vec{R}_{10}, \vec{R}_{20}, \vec{R}_{30}, ..., \vec{R}_{N0}\right). \tag{5.4}$$

Хвильова функція лише параметрично залежить від положення іонів, тобто можна записати:

$$\psi = \psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, ..., \vec{r}_N\right). \tag{5.5}$$

У цьому випадку $\hat{U}_{ii} = const$, $\hat{T}_i = 0$. Гамільтоніан кристала має вигляд:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ie} + \hat{U}_{ee}. \tag{5.6}$$

Друге спрощення – одноелектронне наближення, яке виконується за методом Хартрі-Фока. Суть метода Хартрі-Фока: вважається, що ко-

жен з електронів рухається незалежно від інших електронів в усередненому полі всіх іонів та інших електронів.

Позначимо через Ω_k потенціальну енергію k-го електрона в усередненому полі всіх іонів, U_k – потенціальну енергію k-го електрона в усередненому полі інших електронів. Тоді $U_{ie} \to \sum_k \Omega_k$, $U_{ee} \to \sum_k U_k$.

У цьому випадку гамільтоніан системи дорівнює:

$$\hat{H} = \sum_k \hat{T}_{ek} + \sum_k \Omega_k + \sum_k U_k , \tag{5.7}$$

отже,

$$\hat{H} = \sum_к \hat{H}_к , \tag{5.8}$$

де $\hat{H}_k = \hat{T}_{ek} + \hat{U}_k + \Omega_k$.

Таким чином, хвильову функцію кристала можна записати у вигляді:

$$\psi = \psi\left(\vec{r_1}\right)\psi\left(\vec{r_2}\right)\psi\left(\vec{r_3}\right)...\psi\left(\vec{r_N}\right). \tag{5.9}$$

Підстановка такої функції призводить до поділу змінних і до запису рівняння Шредінгера для одного електрона:

$$\hat{T}\psi + (U + \Omega)\psi = e\psi \ , \tag{5.10}$$

де $\psi = \psi\left(\vec{r}\right)$.

Величина $U + \Omega = V$ носить назву внутрішньокристалічного потенціалу. Потенціал $V\left(\vec{r}\right)$ будується для кожного типу кристалічної гратки і його побудова – окреме завдання у фізиці твердого тіла. Вид потенціалу $V\left(\vec{r}\right)$ пов'язаний із симетрією кристала і має періодичність кристалічної гратки.

Нехай маємо лінійний одномірний кристал. Потенціал $V\left(\vec{r}\right)$ періодичний (див. рис. 5.1), причому

$$V\left(\vec{r}\right) = V\left(\vec{r} + \vec{T}\right), \tag{5.11}$$

де $\vec{T}$ – довільний вектор гратки.

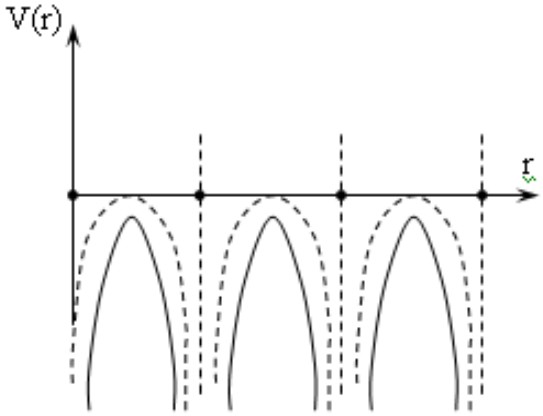


Рисунок 5.1 – Вид внутрішньокристалічного потенціалу

Імовірність локалізації електрона в точках, віддалених на вектор гратки $\vec{T}$, однакова, тобто

$$\left|\psi\left(\vec{r}\right)\right|^2 = \left|\psi\left(\vec{r}+\vec{T}\right)\right|^2, \tag{5.12}$$

тоді функції $\psi\left(\vec{r}\right)$ та $\psi\left(\vec{r}+\vec{T}\right)$ можуть відрізнятися тільки фазовими множниками:

$$\psi\left(\vec{r}+\vec{T}\right) = e^{i\vec{k}\vec{T}}\psi\left(\vec{r}\right), \tag{5.13}$$

в цій умові вектор $\vec{k}$ визначений з точністю до довільного вектора оберненої гратки. Нехай $\vec{k'} = \vec{k} + \vec{G}$, тоді $e^{i\vec{k'}\vec{T}} = e^{i\vec{k}\vec{T}}e^{i\vec{G}\vec{T}} = e^{i\vec{k}\vec{T}}$.

У фізиці твердого тіла доводиться теорема Блоха, яка стверджує, що хвильові функції електронів у кристалі можуть бути представлені у вигляді плоских хвиль, амплітуда яких є періодичною функцією гратки:

$$\psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right) = U\left(\vec{r}\right)e^{i\vec{k}\vec{r}}, \tag{5.14}$$

де $U\left(\vec{r}+\vec{T}\right) = U\left(\vec{r}\right)$.

У загальному випадку хвильові функції електронів уявимі у вигляді пакету функцій Блоха. Покажемо, що функції Блоха задовільняють умові (5.13):

$\psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}+\vec{T}\right) = \psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right)e^{i\vec{k}\vec{T}}$, тобто $\psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}+\vec{T}\right) = U\left(\vec{r}+\vec{T}\right)e^{i\vec{k}\vec{r}}e^{i\vec{k}\vec{T}} = U\left(\vec{r}\right)e^{i\vec{k}\vec{T}}e^{i\vec{k}\vec{r}} = \psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right)e^{i\vec{k}\vec{T}}$.

На хвильові функції електронів у кристалі накладаються граничні умови.

Завдяки межам кристала реально в кристалі існують не біжучі, а стоячі хвилі, однак у додатках зручно працювати з біжучими хвилями, тому на кристал накладаються граничні умови Борна-Кармана: електрон описується біжучою хвилею; в момент часу, коли електрон виходить з-за меж кристала, на протилежній стороні з'являється такий же електрон, а хвильові функції на межах повинні збігатися, тобто для лінійного кристала це означає $\psi(0)=\psi(Na)$:

$\psi(0)=U(0)e^{0}$, $\psi(Na)=U(Na)e^{ikNa}$.

Але $U(0)=U(Na)$, тоді $e^{ikNa}=1$, і приходимо до рівняння:

$$kNa=2\pi m, \tag{5.15}$$

де m - ціле число.

Хвильовий вектор *k* приймає значення:

$$k=\frac{2\pi}{aN}m, \tag{5.16}$$

тобто $k=0,\pm\frac{2\pi}{Na},\pm\frac{2\pi}{Na}\cdot 2,...,\pm\frac{2\pi}{Na}\cdot\frac{N}{2}$.

Якщо $m>\frac{N}{2}$, то значення *k* не призводять до фізично різних результатів, оскільки вектор $\vec{k}$ визначається лише з точністю до довільного вектора оберненої гратки. Таким чином, хвильовий вектор $\vec{k}$ приймає $(N+1)$ дискретних значень. Отже, для електронів у кристалі хвильовий вектор $\vec{k}$ володіє дискретним спектром значень і може розглядатися як квантове число, що визначає стан електрона. Враховуючи, що $N>>1$, у багатьох випадках розподіл *k* можна вважати практично безперервним.

5.2 Утворення енергетичних зон

5.2.1 Наближення слабко зв'язаних електронів

Будемо розглядати кристали, утворені атомами зі слабко зв'язаними валентними електронами.

Зі зменшенням відстані між атомами висота потенціальних бар'єрів знижується і може реалізуватися ситуація, коли високий енергетичний рівень електрона в ізольованому атомі виявиться вище, ніж висота потенціального бар'єру. При цьому рух електрона (див. рис. 5.2) – надбар’єрний (імовірність відображення не дорівнює нулю). Валентні електрони виявляються майже вільними. Сукупність вільних електронів називається електронним газом.

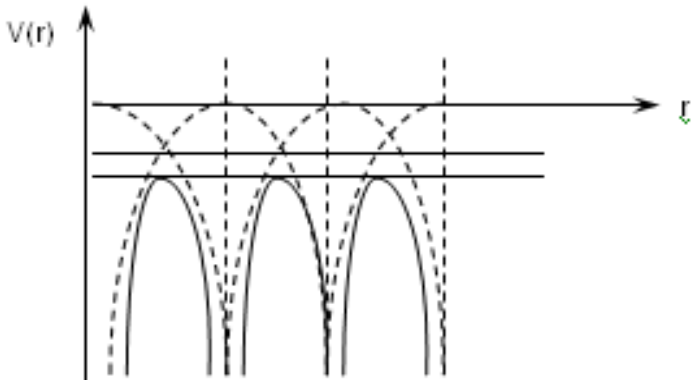


Рисунок 5.2 – Ілюстрація надбар’єрного руху електрона

Взагалі кажучи, внаслідок зменшення товщини і висоти потенціального бар'єру при зближенні атомів свободу переміщення по кристалу отримують не тільки валентні електрони, але й електрони, розташовані на інших рівнях атомів. Переміщення відбувається шляхом тунельного переходу крізь бар'єри, що відокремлюють сусідні атоми.

Для майже вільних електронів періодичний потенціал гратки грає роль малого збурення. Очевидно, що хвильові функції електронів мало відрізняються від хвильових функцій вільних електронів (від хвиль де Бройля). Ця ситуація зберігається для всіх значень хвильового вектора

$\vec{k}$, окрім значень $\vec{k}$, що лежать на межах зон Брілюена. При виконанні умови Лауе $\vec{k}\vec{g} = \frac{1}{2}G$ рентгенівське випромінювання відбивається від кристалічної гратки. Для одномірної гратки умова Лауе має вигляд:

$$k = \frac{1}{2}G, \tag{5.17}$$

$$k = \frac{1}{2}\frac{2\pi m}{a}, \tag{5.18}$$

тобто якщо $k = \frac{\pi}{a}m$ ($m = \pm 1, \pm 2, ...,$), то для таких значень k рентгенівська хвиля повністю відбивається від кристала.

Аналогічна ситуація має місце і при поширенні пружних хвиль: при $k = \pm \pi/a$ біжуча хвиля в кристалі відсутня (групова швидкість дорівнює нулю). Узагальнюючи, можна зробити висновок, що і електронні хвилі будуть повністю відбиватися на межах зон Брілюена. Таким чином, якщо $k \neq \frac{\pi}{a}m$, то електрони в кристалі описуються плоскими хвилями, тобто поводяться подібно вільним електронам, при $k = \frac{\pi}{a}m$ електронні хвилі відбиваються, що означає, що в кристалі існує область енергій, відповідна межам зон Брілюена, які електрон не може приймати.

Для вільного електрона

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{5.19}$$

Точка $\frac{2\pi}{a}$ еквівалентна нулю, аналогічно, точка $-\frac{2\pi}{a}$ еквівалентна нулю. Малим k відповідають більші довжини хвиль, $\lambda >> a$. В цьому випадку хвиля "не відчуває " неоднорідності потенціалу.

Якщо $\lambda = 2a$, то в еквівалентних точках гратки хвильові "коливання" протифазні, чого принципово бути не може. Такий спосіб подання електронних рівнів у періодичному потенціалі називається схемою розширених зон (див. рис. 5.3).

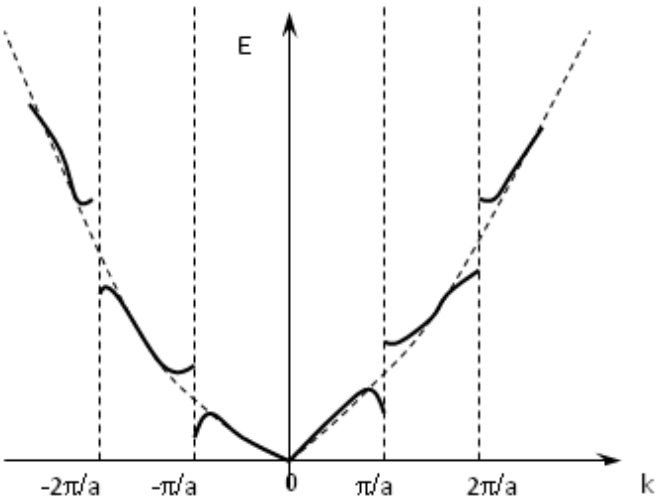


Рисунок 5.3 – Схема розширених зон

Можна задавати всі рівні за допомогою хвильових векторів k з першої зони Брілюена. Для цього потрібно перенести шматочки кривих у першу зону, виконавши зсув на вектори оберненої гратки. Такий напрямок називається схемою наведених зон.

Області значень енергії, які може приймати електрон, називаються дозволеними. Області значень енергії, які електрон приймати не може, називаються забороненими зонами. У межах кожної з дозволених зон значення k лежать у діапазоні від $-\frac{\pi}{a}$ до $\frac{\pi}{a}$ (див. рис. 5.4).

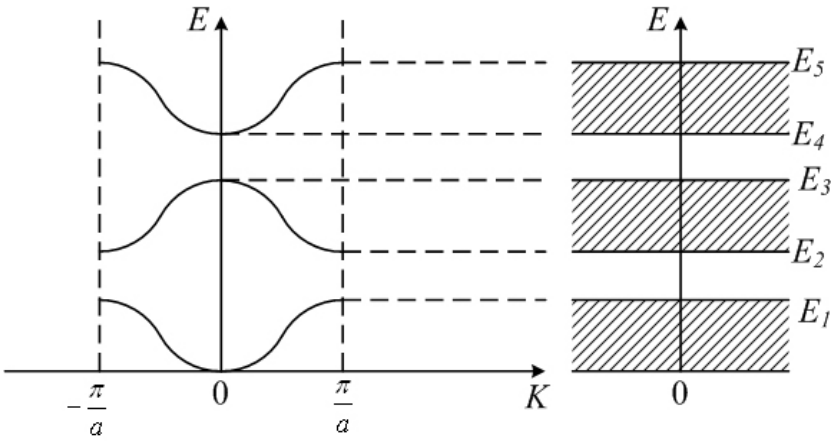


Рисунок 5.4 – Рівні енергії у схемі наведених зон

Дозволена зона являє собою сукупність близько розташованих енергетичних рівнів, що відрізняються значенням хвильового вектора k. Кількість значень k дорівнює кількості атомів у кристалі. Таким чином, енергія електронів у кристалі залежить від двох квантових чисел:

$$E_{nk} = E_n(k), \tag{5.20}$$

де k – хвильовий вектор;

n – номер енергетичної зони.

Одному й тому ж значенню k з першої зони Брілюена відповідають різні значення E, що належать різним енергетичним зонам. Наявність в межах дозволених зон N близько розташованих підрівнів обумовлено зняттям виродження. Значення $E_{nk} = E_n(k)$ є рішенням стаціонарного рівняння Шредінгера в одноелектронному наближенні:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \tag{5.21}$$

де $\hat{H} = -\frac{h^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ (для одномірного кристала).

Потенціал $V(x)$ представляють у вигляді:

$$V(x) = \sum V_{G'} e^{iG'x}, \tag{5.22}$$

де $V_{G'}$ – коефіцієнти розкладання.

Рішення рівняння знаходять у вигляді пакету функцій Блоха:

$$\psi(x) = \sum C_G e^{ixG} e^{ikx}. \tag{5.23}$$

Підстановкою $\psi(x)$ в рівняння Шредінгера переходять від диференціального рівняння до алгебраїчного з невідомими константами C_G. Рішення системи алгебраїчних рівнянь призводить до власних значень енергії, що залежать від двох квантових чисел n і k.

5.2.2 Наближення сильно з'вязаних електронів

Вважаємо, що валентні електрони сильно зв'язані з ядром, при цьому потенціал V розглядається як мале збурення, що накладається на електрони

в ізольованих атомах. Хвильові функції електронів у кристалах мало відрізняються від хвильових функцій в ізольованих атомах.

Стан системи при $r \to \infty$ є N-кратно виродженим. У міру зменшення r виродження знімається і кожен з рівнів ізольованого атома розщеплюється на N близько розташованих підрівнів. При достатньому зближенні атомів енергетичні зони, що виникають з різних атомних рівнів, можуть розширитися настільки, що виявляється можливим їх перекриття (див. рис. 5.5).

Відзначимо, що в даний час розроблено декілька методів розрахунку зонної структури.

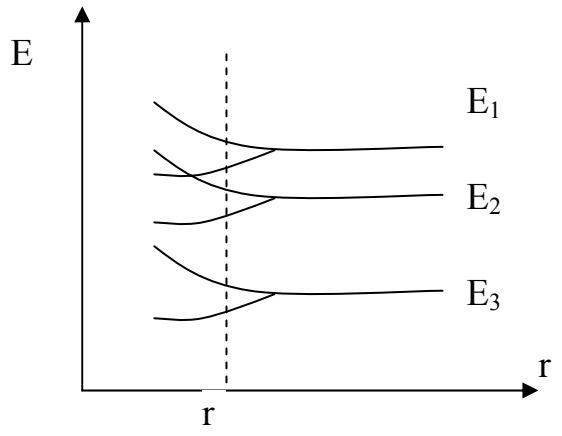


Рисунок 5.5 – Розщеплення рівнів та утворення енергетичних зон при зближенні атомів

Перша модель використовується для опису металів, а друга – валентних кристалів.

5.3 Зонна структура металів, напівметалів і діелектриків

Остання, повністю заповнена електронами зона носить назву валентної зони. Перша частково заповнена або порожня дозволена зона називається зоною провідності. Для реальних кристалів залежність E(r) є досить складною і залежить від будови кристала. Для зображення

енергетичних зон кристала зазвичай користуються спрощеною енергетичної схемою, наведеною на рисунку 5.6.

Оскільки багато процесів у кристалі пояснюються станом валентних електронів, то на схемі зображують дві дозволені енергетичні зони: валентну і зону провідності. Відстань між стелею валентної зони і дном зони провідності називається шириною забороненої зони ΔE.

В енергетичній зоні розташовуються N різних рівнів енергії. Так як у електрона з хвильовим вектором $\vec{k}$ можливі дві проекції спіна, то в енергетичній зоні є $2N$ станів. Тому відповідно до принципу Паулі в енергетичній зоні можуть знаходитися $2N$ електронів.

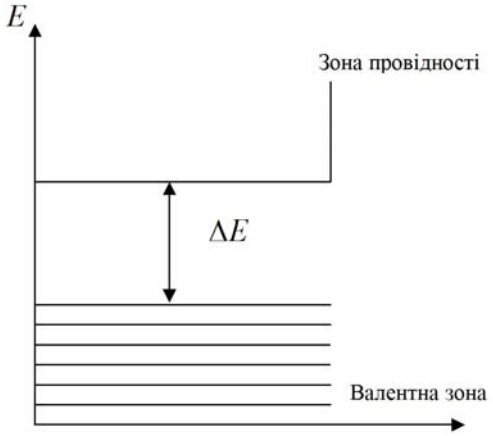


Рисунок 5.6 – Енергетичні зони кристала

Заповнена зона не дає вкладу в електропровідність, тому що в ній немає вільних станів, заповнення яких під впливом зовнішнього електричного поля призвело б до переважної орієнтації хвильових векторів.

Характер заповнення та взаємного розташування зони провідності та валентної зони має важливе значення для класифікації твердих тіл за типом провідності (див. рис. 5.7).

Якщо зона заповнена не повністю, то кристал є провідником. У даному випадку електрон, отримавши малу енергетичну "добавку" (наприклад, за рахунок теплового руху або електричного поля), зможе пе-

рейти на більш високий енергетичний рівень тієї ж зони, тобто брати участь у провідності. Саме це властиво для металів.

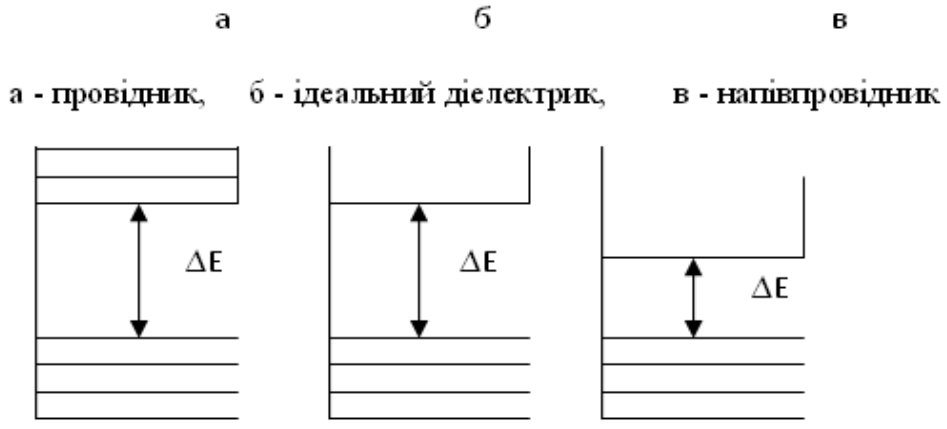


Рисунок 5.7 – Зонна структура твердих тіл з різним типом провідності

Оскільки максимальне число електронів дорівнює *2N*, а у лужних металів валентних електронів *N*, то саме у лужних металів зона провідності заповнена на половину.

Виходячи з зонної теорії, можна було б припустити, що елементи другої групи таблиці Менделєєва є ідеальними діелектриками, проте елементи другої групи – провідники, що пояснюється перекриттям зон.

З точки зору зонної теорії напівпровідники і діелектрики нічим не відрізняються. При температурі абсолютного нуля валентна зона повністю заповнена, а зона провідності повністю порожня. Зі зростанням температури, коли $kT \sim \Delta E$, можливі переходи електронів із валентної зони в зону провідності. Зі зростанням температури провідність напівпровідників і діелектриків зростає. Умовно прийнято вважати напівпровідниками речовини, ширина ΔE забороненої зони в яких менше 2-3 еВ (наприклад, у германію $\Delta E = 0,72$ еВ). <u>Ізоляторами</u> (діелектриками) вважаються речовини з шириною забороненої зони більше 3 еВ (наприклад, для NaCl $\Delta E = 6$ еВ).

Якщо дно зони провідності розташоване трохи нижче верхнього рівня валентної зони, то речовина називається також напівметалом. У такому напівметалі навіть при Т = 0К в зоні провідності є невелика кількість електронів. На відміну від металів, в яких число електронів у зоні провідності практично не залежить від температури, у напівметалах число електронів в зоні провідності (і дірок у валентній зоні) збільшується при підвищенні температури. Структура напівметалу представлена на рисунку 5.8

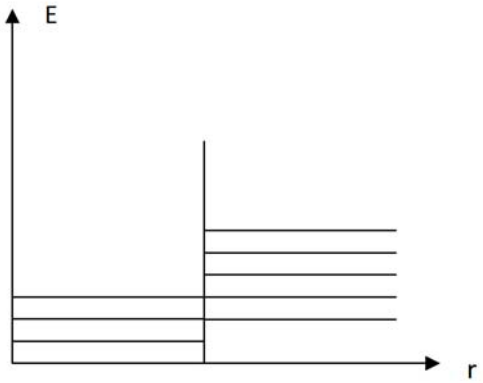


Рисунок 5.8 – Структура напівметалу

Якщо валентна зона і зона провідності не перекриваються, але верхній рівень валентної зони торкається нижнього рівня зони провідності, то речовина є безщілинним напівпровідником.

5.4 Електрон в кристалі як квазічастка

5.4.1 Рух електрона в електричному і магнітному полях

Енергія вільного електрона визначається співвідношенням:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \tag{5.24}$$

імпульс вільного електрона дорівнює:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}. \tag{5.25}$$

Розглянемо майже вільні електрони в кристалі. В області малих значень k властивості електронів практично не відрізняються від властивостей вільних електронів. Властивості електронів в кристалі можна описувати властивостями вільних електронів. Для електрона в кристалі імпульс $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ називається квазіімпульсом. Дія зовнішньої сили призводить до зміни квазіімпульсу:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}, \tag{5.26}$$

або

$$F = \frac{dp}{dt} = \hbar\frac{dk}{dt}. \tag{5.27}$$

Групова швидкість електронів в кристалі визначається формулою:

$$V_{гр} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}. \tag{5.28}$$

Врахування співвідношення невизначеності $\Delta p \Delta x \sim \hbar$, дозволяє записати $\Delta k \Delta x \sim 1$.

Тоді:

$$\frac{dV_{гр}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\left(\frac{dE}{dk}\right) = \frac{1}{\hbar}\frac{d^2E}{dk^2}\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}F, \tag{5.29}$$

або

$$\frac{dV_{гр}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}F. \tag{5.30}$$

Отримано аналог другого закону Ньютона:

$$\frac{dV_{гр}}{dt}\left(\frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2}\right) = F. \tag{5.31}$$

Величина $m^* = \dfrac{\hbar^2}{d^2E/dk^2}$ називається ефективною масою електрона в кристалі. Для вільного електрона $m^* = m$. Ефективна маса електрона в кристалі не визначає ні інерційних, ні гравітаційних його властивостей. Введення цієї величини дає можливість з огляду на складний характер взаємодії електрона з кристалічною граткою при його русі під дією сили зовнішнього електричного поля ($\vec{F} = e\vec{\varepsilon}$), користуватися звичними формулами, вважаючи електрон вільним. Ефективна маса електрона в кристалі залежить від напрямку руху електрона і від його стану (положення електрона в енергетичній зоні).

Залежність m^* від напрямку руху електрона пояснюється анізотропією кристала: при русі електрона сили взаємодії його з кристалічною граткою різні в різних кристалографічних напрямках.

Нехай у початковий момент часу електрон знаходиться в стані з мінімальною енергією. Під дією зовнішньої сили енергія Е зростає відповідно до залежності, наведеної на рисунку 5.9 а.

На ділянці ОВ (див. рис. 5.9.б) швидкість електрона зростає, тобто $\vec{a} \uparrow\uparrow \vec{F}$. У точці В спостерігається екстремум швидкості, тоді $\vec{a} = 0$. На ділянці ВА швидкість електрона зменшується, тобто $\vec{a} \downarrow\uparrow \vec{F}$. У точці А швидкість обертається в нуль і змінює свій напрямок, це означає, що електрон виявляється в точці, еквівалентній точці А '. На ділянці А'В' модуль швидкості зростає, тобто $\vec{a} \uparrow\downarrow \vec{F}$. В точці В' а=0, а на ділянці В'О відбувається зменшення швидкості, тобто $\vec{a} \uparrow\uparrow \vec{F}$. У стелі зони ефективна маса від’ємна, тому що $\vec{a} \uparrow\downarrow \vec{F}$ (див. рис. 5.9.в) .

У дна будь-якої зони ефективна маса електрона мало відрізняється від маси вільного електрона. Проте електрон в кристалі не є вільною часткою; його властивості принципово відрізняються від властивостей вільного електрона. Однак з введенням понять квазіімпульсу та ефек-

тивної маси можна використовувати ті поняття і формули, які застосовуються для вільних часток.

Квазіімпульс відрізняється від імпульсу вільного електрона наступними особливостями:

1) дискретність;

2) значення квазіімпульсу обмежені розмірами першої зони Брілюена;

3) квазіімпульс є інтегралом руху.

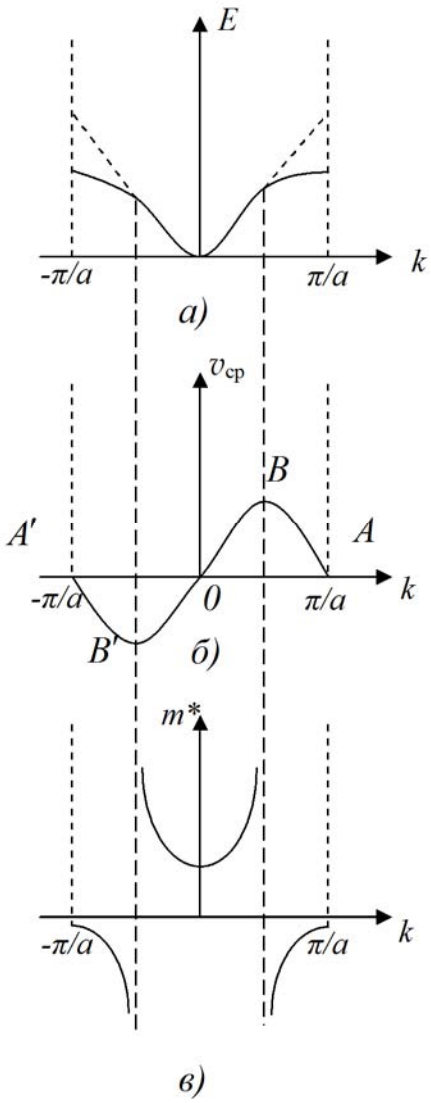


Рисунок 5.9 – Вид залежностей, що описують стан електрона в кристалі

5.4.2 Поняття про дірки

У напівпровідниках і діелектриках при температурі абсолютного нуля валентні зони заповнені, а зона провідності повністю порожня. Зі зростанням температури (див. рис. 5.10) можливі теплові переходи електронів із валентної зони в зону провідності (перехід зона-зона): $\Delta E \sim kT$.

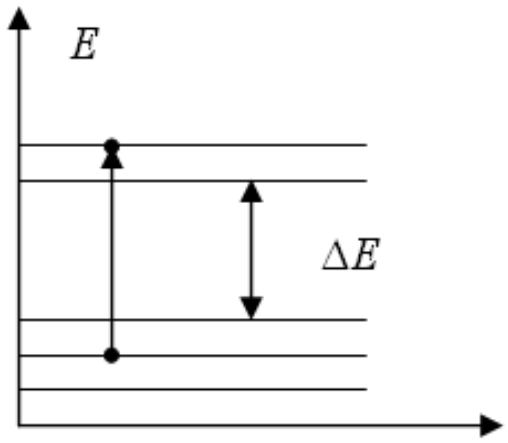


Рисунок 5.10 – Заповнення валентної зони і зони провідності напівпровідника при абсолютному нулі

У валентній зоні утворюється вільний стан, який займає електрон із валентної зони. Оскільки ефективна маса електрона поблизу стелі зони негативна, то електрон буде вести себе так, якби він мав позитивний заряд. Тому при описі руху електрона у верхній частині енергетичної зони доцільно розглядати в якості вільного носія заряду дірку – частку з позитивною масою і позитивним зарядом, рівним по абсолютній величині заряду електрона. Дірка є квазічасткою. В результаті переходу зона-зона утворилися дві квазічастки – електрон і дірка з позитивними ефективними масами, причому $m^* \approx m$. У такому кристалі електричний струм створюється завдяки дрейфу електронів в зоні провідності і дірок у валентній зоні в протилежних напрямках.

5.4.3 Визначення ефективної маси електрона

Ефективну масу електрона можна виміряти експериментально. Якщо помістити кристал в однорідне магнітне поле $\vec{B}$, то всі вільні носії заряду (електрони і дірки) будуть рухатися в загальному випадку по гвинтовій лінії, вісь якої паралельна вектору $\vec{B}$. Згідно з другим законом Ньютона, можна записати:

$$q_e B\omega r = m^* \omega^2 r, \tag{5.32}$$

де $V_\perp = \omega r$;

r – радіус гвинтової лінії;

$V_\perp$ – складова швидкості електрона, перпендикулярна $\vec{B}$.

Тоді

$$\omega = \frac{q_e B}{m^*}, \tag{5.33}$$

або

$$\nu_c = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{q_e B}{2\pi m^*}. \tag{5.34}$$

Частота ν_c називається циклотронною частотою. Якщо тепер на кристал перпендикулярно постійному магнітному полю направити електромагнітну хвилю, то при частоті хвилі, що дорівнює циклотронній частоті ν_e, вільні носії заряду резонансно поглинають енергію електромагнітної хвилі, виникає циклотронний резонанс. При цьому швидкість вільних носіїв заряду збільшується, а частота ν_c не змінюється. Вимірюючи частоту поглинання електромагнітної хвилі і визначаючи циклотронну частоту ν_c, можна обчислити ефективну масу носія заряду. При циклотронному резонансі різниця поведінки електронів і дірок полягає в тому, що за одними і тими ж напрямками швидкості і постійного магнітного поля $\vec{B}$ обертатися вони будуть у різні боки. Змінюючи напрямок постійного магнітного поля $\vec{B}$ і відповідно напрямок електромагнітної хвилі,

можна визначити ефективну масу вільних носіїв у різних кристалографічних напрямках. У таблиці 5.1 наведені деякі значення ефективних мас (тут m – маса електрона).

Таблиця 5.1 – Значення ефективних мас вільних носіїв для різних напівпровідників

Напівпровідник	m_g^*	m_e^*
Антимонід індія	*0,18m*	*0,015m*
Германій	*0,59m*	*0,56m*
Кремній	*0,37m*	*1,08m*

ЛЕКЦІЯ 6. МЕТАЛИ

6.1 Класична електронна теорія металів

В основі електронної теорії металів лежить уявлення про електронний газ, що складається з вільних електронів. Електронному газу приписуються властивості ідеального одноатомного газу.

Виходячи з уявлень про електронний газ, Друде (1900 р.) створив класичну теорію металів, яка була вдосконалена Лоренцом. Основні положення теорії Друде:

1) Вільні електрони безперервно хаотично рухаються, причому середня кінетична енергія їх руху дорівнює $\frac{3}{2}kT$. Застосовуючи висновки молекулярно-кінетичної теорії, можна знайти середню швидкість теплового руху електронів:

$$\overline{V}_T = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\,. \qquad (6.1)$$

2) Під дією зовнішнього електричного поля, крім теплового руху електронів, виникає дрейф електронів. В інтервалі між зіткненнями з вузлами кристалічної гратки електрони прискорюються під дією електричного поля і при зіткненнях передають отриману в електричному полі енергію кристалічній гратці. В моделі Друде, як і в кінетичній теорії, зіткнення – це миттєві події, що раптово змінюють швидкість електрона.

На основі цих уявлень можна пояснити ряд властивостей металів.

6.1.1 Закон Ома в диференціальній формі

У проміжку між двома наступними зіткненнями електрони під дією електричного поля рухаються з прискоренням:

$$a = \frac{q_e E}{m}\,. \qquad (6.2)$$

Максимальна швидкість, якої набуває електрон перед зіткненням (наприкінці вільного пробігу), дорівнює

$$V_{\max} = a\overline{\tau}\,, \qquad (6.3)$$

де $\overline{\tau}$ – середній час вільного пробігу електронів.

Густину струму можна визначити наступним чином:

$$j = q_e n \overline{V}\,, \qquad (6.4)$$

де $\overline{V} = \frac{V_{\max}}{2}$ – середня швидкість дрейфу електронів,

тоді

$$j = \frac{q_e^2 n \overline{\tau}}{2m} E\,, \qquad (6.5)$$

тобто густина струму пропорційна напруженості електричного поля (виконується закон Ома). Множник

$$\sigma = \frac{q_e^2 n \bar{\tau}}{2m} \tag{6.6}$$

являє собою питому електропровідність металу.

Якщо врахувати, що дрейфова швидкість електронів значно менше, ніж швидкість їх теплового руху, то час вільного пробігу електрона

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{l}}{\bar{V}_T}, \tag{6.7}$$

де $\bar{l}$ – середня довжина вільного пробігу електрона.

У класичній теорії приймається, що $\bar{l}$ дорівнює міжатомній відстані в кристалі. Отже, можна записати:

$$\sigma = \frac{q_e^2 n \bar{l}}{2m\bar{V}_T}. \tag{6.8}$$

З формули (6.8) питомої провідності випливає, що величина $\rho = \frac{1}{\sigma}$ повинна зростати пропорційно $\sqrt{T}$ (так як $\bar{V}_T \sim \sqrt{T}$). Цей висновок електронної теорії суперечить дослідним даним, згідно з якими питомий опір $\rho \sim T$, тобто $\rho = \rho_0(1 + \alpha t)$.

6.1.2 Закон Джоуля-Ленца.

До кінця вільного пробігу електрон під дією поля набуває кінетичну енергію

$$\bar{\varepsilon}_к = \frac{mV_{\max}^2}{2} = \frac{q_e^2 E^2 \bar{l}^2}{2m\bar{V}_T^2}. \tag{6.9}$$

При зіткненні електрона з атомом ця енергія повністю передається гратці та витрачається на збільшення внутрішньої енергії металу, тобто на його нагрівання.

За одиницю часу електрон відчуває в середньому $\bar{z}$ зіткнень:

$$\bar{z} = \frac{\overline{V}_T}{\bar{l}}. \tag{6.10}$$

Якщо n – концентрація електронів, то за одиницю часу відбувається $n\bar{z}$ зіткнень і гратці передається енергія $w = n\bar{z}\bar{\varepsilon}_k$, яка йде на нагрівання провідника:

$$w = \frac{nq_e^2 E^2 \bar{l}}{2m\overline{V}_T} = \frac{nq_e^2 \bar{l}}{2m\overline{V}_T} E^2 = \sigma E^2, \tag{6.11}$$

тобто питома теплова потужність $\omega \sim E^2$. Отримано закон Джоуля-Ленца.

6.1.3 Закон Відемана-Франца

Відкритий експериментально, цей закон говорить: відношення коефіцієнта теплопровідності металу κ до його питомої провідності σ для всіх металів однаково при однаковій температурі:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = aT, \tag{6.12}$$

де a – визначаємий експериментально коефіцієнт, що не залежить від роду металу.

Якщо припустити, що теплопровідність металу здійснюється вільними електронами, то коефіцієнт теплопровідності електронного газу представимо у вигляді:

$$\kappa = \frac{1}{3}\bar{l}\overline{V}_T c'_V, \tag{6.13}$$

де $c'_V = \frac{3}{2}nk$ – теплоємність одиниці об'єму газу.

Тоді

$$\frac{\kappa}{\sigma}=\frac{1}{2}\frac{nk\bar{l}\bar{V}_T}{q_e^2 n\bar{l}}2m\bar{V}_T=\frac{k}{q_e^2}m\bar{V}_T^2=\frac{8}{\pi}\left(\frac{k}{q_e}\right)^2 T\approx 3\left(\frac{k}{q_e}\right)^2 T\,. \qquad (6.14)$$

Отримане в класичній електронній теорії значення a непогано узгоджується з дослідними даними. Однак, як виявилося потім, ця згода випадкова. Лоренц, застосувавши до електронного газу статистику Максвелла-Больцмана, врахувавши тим самим розподіл електронів за швидкостями, отримав $a = 2\frac{k^2}{e^2}$, що призвело до розбіжності теорії з експериментом.

6.1.4 Оцінка середньої довжини вільного пробігу електронів в металах

Щоб отримати значення σ, яке збігається з дослідними даними, необхідно приймати $\bar{l}$ значно більше істинних, тобто необхідно припускати, що електрон проходить без зіткнень з атомами гратки сотні міжвузельних відстаней, що не узгоджується з теорією Друде.

6.1.5 Теплоємність металів

Згідно з уявленнями електронної теорії вільні електрони обмінюються енергією при зіткненні з кристалічною граткою, і тому атомна теплоємність металу повинна складатися з теплоємності кристалічної гратки $C_{гр.}$ і теплоємності електронного газу $C_{ел}$:

$$C = C_{гр.} + C_{ел}\,. \qquad (6.15)$$

При високих температурах теплоємність кристалічної гратки за законом Дюлонга і Пті дорівнює (для 1 моля):

$$C_{гр.} = 3R\,. \qquad (6.16)$$

Приймаючи, що число вільних електронів у металі дорівнює кількості атомів і що електрони володіють трьома ступенями свободи, знаходимо

$$C_{ел} = \frac{3}{2}R. \qquad (6.17)$$

Отже

$$C = \left(3 + \frac{3}{2}\right)R = \frac{9}{2}R. \qquad (6.18)$$

Однак, дослід показує, що теплоємність (6.18) близька до $3R$, тобто істотно не відрізняється від теплоємності діелектриків. Електронна теорія металів ніяк не пояснює і залежність теплоємності металів від температури.

Обмеженість класичної електронної теорії металів є наслідком того, що вона розглядає вільні електрони як класичні частки, а сукупність їх, електронний газ – як класичний ідеальний газ.

6.2 Квантова статистика електронів в металі

Вперше квантову статистику до електронів в металі (тобто до електронного газу) застосував Зоммерфельд.

6.2.1 Статистика Фермі-Дірака

В основі квантової статистики лежать наступні основні положення: всі електрони системи однакові (тотожно нерозрізнимі); стан електрона визначається набором квантових чисел; в системі не може бути одночасно більше одного електрона в даному квантовому стані (принцип заборони Паулі).

Вільні електрони перебувають у різних станах і заповнюють дискретні енергетичні рівні дозволеної зони, починаючи з самого нижнього. Заповнення рівнів електронами задається статистикою Фермі-Дірака:

$$\overline{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}, \qquad (6.19)$$

яка визначає ймовірність заповнення електроном енергетичного рівня з енергією ε в умовах термодинамічної рівноваги електронів в системі. Відзначимо, що якщо $\mu \to +\infty$, то $\bar{n} = 1$, якщо $\mu \to -\infty$, то $\bar{n} = 0$ (при цьому одиницею в статистиці Фермі-Дірака можна знехтувати, і статистика Фермі-Дірака переходить в статистику Максвелла-Больцмана). Будь-яке відхилення від статистики Максвелла-Больцмана називається виродженням. Виродженню системи ферміонів відповідає $0 \le \mu < +\infty$, при цьому якщо $\mu \approx 0$, то газ ферміонів буде середньо виродженим, а при $\mu \to +\infty$ говорять про сильно вироджений газ ферміонів.

6.2.2 Повністю вироджений електронний газ

Розглянемо повністю вироджений електронний газ. Повністю вироджений електронний газ – це газ при температурі абсолютного нуля (Т=0К):

а) якщо $\varepsilon > \mu$, то $\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \to \infty$ при $T \to 0$. В цьому випадку $\bar{n} = 0$;

б) якщо $\varepsilon < \mu$, то $\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \to 0$. В цьому випадку $\bar{n} = 1$.

Енергія $\varepsilon_0 = \mu$ називається рівнем Фермі (див. рис. 6.1).

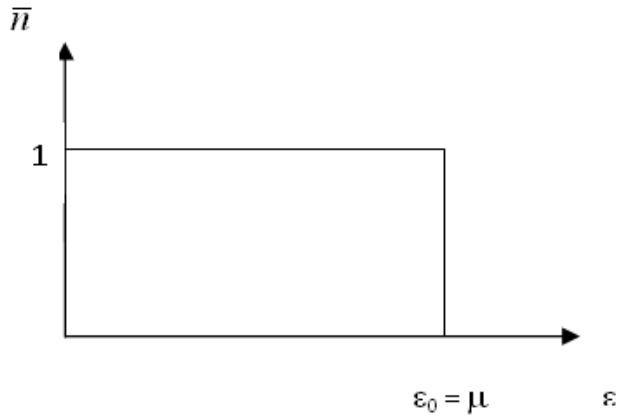


Рисунок 6.1 – Вид розподілу Фермі-Дірака при Т $\to$ 0

Рівень Фермі – це такий енергетичний рівень, нижче якого всі стани зайняті, а вище якого всі стани вільні при температурі абсолютного нуля. При $\varepsilon = \mu$ отримаємо $\overline{n} = \frac{1}{2}$.

Визначимо енергію, що відповідає рівню Фермі. Для цього скористаємося умовою нормування:

$$N = \int d\overline{N}, \tag{6.20}$$

де $d\overline{N}$ – число електронів, енергії яких знаходяться в інтервалі від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$;

$$d\overline{N} = \overline{n} d\Omega, \tag{6.21}$$

де dΩ – число станів з енергіями від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, яке знайдемо наступним чином:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{h^3}. \tag{6.22}$$

Для однієї частки доступний фазовий об'єм Γ дорівнює:

$$\Gamma = \frac{4}{3}\pi V p^3 = \frac{4}{3}\pi V \left(2m\varepsilon\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{6.23}$$

тоді

$$d\Gamma = 2\pi V \left(2m\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \tag{6.24}$$

Отже, маємо

$$d\Omega = \frac{2\pi V}{h^3}\left(2m\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \tag{6.25}$$

Для ферміонів необхідно врахувати можливість спінового виродження *g,* яке визначається формулою:

$$g = 2s + 1, \tag{6.26}$$

де s – спінове число.

Для електронів $s = \frac{1}{2}$, тоді $g = 2$. Таким чином, можна записати:

$$d\overline{N} = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon, \tag{6.27}$$

оскільки в інтервалі від *0* до ε_0 $\overline{n} = 1$. Число електронів з енергією в інтервалі від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ можна представити у вигляді:

$$d\overline{N} = R(\varepsilon) d\varepsilon \ , \tag{6.28}$$

тоді функція розподілу набуде вигляду:

$$R(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \ . \tag{6.29}$$

Цю функцію можна розглядати як щільність дозволених станів у зоні. Якщо замість m взяти ефективну масу електрона провідності m_e^*, то $R(\varepsilon)$ описує розподіл енергетичних рівнів в нижній частині зони провідності. Взагалі кажучи, якщо замість m взяти ефективну масу дірки m_o^*, то $R(\varepsilon)$ описує розподіл енергетичних рівнів у верхній частині валентної зони.

Запишемо умову нормування:

$$N = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \ . \tag{6.30}$$

При $T \to 0$ К маємо

$$N = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon, \tag{6.31}$$

$$N = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\frac{2}{3}\varepsilon_0^{\frac{3}{2}}, \tag{6.32}$$

звідки

$$\varepsilon_0^{\frac{3}{2}} = \frac{3N}{8\pi V}\frac{h^3}{(2m)^{3/2}}, \tag{6.33}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{6.34}$$

Таким чином, рівень Фермі пропорційний концентрації $\frac{N}{V}$ електронів і обернено пропорційний масі електронів.

Знаючи рівень Фермі, можна визначити середню енергію повністю виродженого електронного газу:

$$\overline{E}_0 = \int \varepsilon d\overline{N} = \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon d\overline{N} = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\frac{2}{5}\varepsilon_0^{\frac{5}{2}}. \tag{6.35}$$

Враховуючи вираз для N (6.32), можна записати:

$$\overline{E}_0 = \frac{4\pi V}{Nh^3\frac{3}{2}}(2m)^{\frac{3}{2}}\frac{2}{5}\varepsilon_0^{\frac{5}{2}}N\frac{3}{2} = \frac{3}{5}N\varepsilon_0,$$

тобто $\overline{E}_0 = \frac{3}{5}N\varepsilon_0$.

Можна визначити тиск повністю виродженого газу. Із статистичної фізики відомо, що рівняння стану ідеального фермі-газу має вигляд:

$$PV = \frac{2}{3}\overline{E}. \tag{6.36}$$

При $T=0$К маємо:

$$P_0 = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\frac{3}{5}\varepsilon_0 = \frac{2}{5}n\varepsilon_0, \tag{6.37}$$

де $n = \frac{N}{V}$ – концентрація електронного газу.

6.2.3 Сильно вироджений електронний газ

Розподіл Фермі-Дірака із зростанням температури має вигляд, показаний на рисунку 6.2.

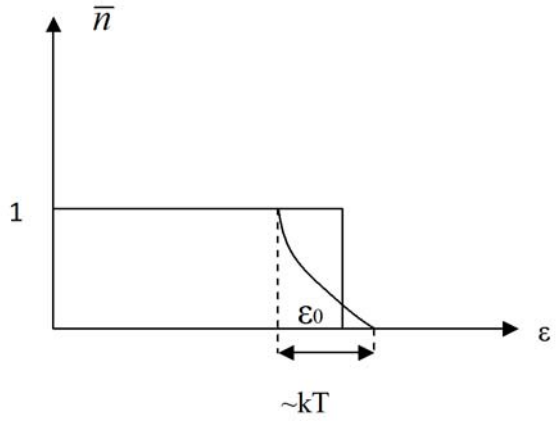


Рисунок 6.2 – Вид розподілу Фермі-Дірака при T ≠ 0

Зі зростанням температури на вільні енергетичні рівні переходять ті електрони, енергія яких близько рівня Фермі. Коли $kT \sim \varepsilon_0$, то в тепловому русі будуть приймати участь всі електрони, фермі-газ перестане бути виродженим. Введемо температуру Фермі

$$T_0 = \frac{\varepsilon_0}{k}, \tag{6.38}$$

яка показує, за якої температури фермі-газ перестане бути виродженим:

$$T_0 = \frac{h^2}{2mk}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{6.39}$$

Оцінимо температуру виродження:

$$n \sim 10^{22}\ см^{-3} = 10^{28}\ м^{-3},$$

m ~10^{-30} кг, отже

$$T_0 \sim 10^{18} \frac{10^{-67}}{10^{-30}10^{-23}} \sim 10^{4}\ (K).$$

Електронний газ в металах аж до температур плавлення є виродженим. Таким чином, при кімнатній температурі електронний газ в металах можна розглядати як <u>сильно вироджений газ ферміонів</u>.

Залежність хімічного потенціалу μ від температури можна отримати з наступного виразу:

$$N = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}. \qquad (6.40)$$

Цей інтеграл у загальному випадку не береться. Наближений розрахунок для області температур, в якій електронний газ є ще дуже виродженим, призводить до наступної залежності:

$$\mu = \varepsilon_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 \right]. \qquad (6.41)$$

Оскільки аж до температури плавлення $kT \ll \varepsilon_0$, то можна вважати $\mu \approx \varepsilon_0$, тобто рівень Фермі при будь-якій температурі можна вважати таким, що збігається з ε_0.

Побудуємо вираз для середньої енергії сильно виродженого електронного газу:

$$\overline{E} = \overline{E}_0 \left[1 + \alpha \frac{kT}{\varepsilon_0} + \beta \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 + \ldots \right]. \qquad (6.42)$$

Наближені обчислення середньої енергії виродженого електронного газу дають наступні коефіцієнти: $\alpha = 0, \beta = \frac{5}{12}\pi^2$.

Таким чином, маємо:

$$\overline{E} = \overline{E}_0 \left[1 + \frac{5}{12}\pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 + \ldots \right], \tag{6.43}$$

тобто
$$\overline{E} = \frac{3}{5} N\varepsilon_0 + \frac{3}{12}\pi^2 N \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2. \tag{6.44}$$

Теплоємність c_V електронного газу визначається наступним співвідношенням:

$$c_V = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{3}{6}\pi^2 Nk \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right), \tag{6.45}$$

отже $c_v \sim T$. Якби електронний газ був би класичний, то його теплоємність $c_V^{кл} = \frac{3}{2}Nk$.

Розглянемо наступне співвідношення:

$$\frac{c_V}{c_V^{кл}} = \frac{3}{6}\pi^2 \cdot \frac{2}{3} \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right) = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right), \tag{6.46}$$

$$\frac{c_V}{c_V^{кл}} = 10^{-2}.$$

Таким чином, внаслідок того, що електронний газ в металах є виродженим, термічному збудженню навіть в області високих температур піддається лише незначна частка вільних електронів; інші електрони теплоту не поглинають. Тому теплоємність електронного газу незначна в порівнянні з теплоємністю гратки, і теплоємність металу в цілому практично дорівнює фононній теплоємності гратки. В області температур,

близьких до абсолютного нуля, фононна теплоємність $c_V^{ф} \sim T^3$ і внесок електронного газу може мати основне значення, так як $c_V^{ел} \sim T$.

6.2.4 Теплопровідність металів

Теплопровідність металів, як правило, значно більше теплопровідності діелектриків. Це пояснюється тим, що в металах перенесення тепла здійснюється головним чином вільними електронами. Механізм електронної теплопровідності можна вважати аналогічним механізму фононної теплоємності, якщо врахувати, що в теплообміні беруть участь не всі електрони провідності, а тільки частина їх з енергіями, близькими до енергії Фермі. Тоді коефіцієнт теплопровідності можна представити у вигляді:

$$\kappa_{ел} = \frac{1}{3} c'_{Vел} u \bar{l}_{ел} , \tag{6.47}$$

де $c'_{Vел}$ – теплоємність одиниці об'єму електронного газу.

Оскільки в обміні енергією з кристалічною граткою, а отже, в перенесенні тепла беруть участь тільки електрони з енергіями, що мало відрізняються від енергії Фермі, то можна записати:

$$\frac{m^* u_{еф}^2}{2} = \varepsilon_0 , \tag{6.48}$$

де $u_{еф}$ – швидкість електрона з енергією, близькою до енергії Фермі. Тоді для коефіцієнта теплопровідності маємо:

$$\kappa_{ел} = \frac{1}{3} c'_{Vел} \frac{u_{еф}^2}{u_{еф}} \bar{l}_{ел} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 n \bar{l}_{ел}}{m^* u_{еф}} T . \tag{6.49}$$

Порівняємо величини коефіцієнтів електронної та граткової теплопровідності:

$$\frac{\kappa_{ел}}{\kappa_{гр.}} = \frac{c'_{Vел} u_{еф} \bar{l}_{ел}}{c'_{Vф} v \bar{l}_{ф}}. \qquad (6.50)$$

Для чистих металів: $\frac{C'_{Vел}}{C'_{Vф}} \sim 10^2, \pi \quad \frac{U_{еф}}{v} \sim 10^3$ і $\frac{\bar{l}_{ел}}{\bar{l}_{ф}} \sim 10$, тому $\frac{\kappa_{ел}}{\kappa_{гр.}} \approx 10 - 100$.

Для сплавів це відношення змінюється і $\kappa_{ел} \sim \kappa_{гр.}$.

6.2.5 Електропровідність металів

Під впливом зовнішнього електричного поля електрони, що розташовані поблизу рівня Фермі, переходять на більш високі енергетичні рівні. Це означає, що у формуванні електропровідності беруть участь не всі вільні електрони, а лише ті з них, що розташовуються безпосередньо біля рівня Фермі.

У створенні електричного струму беруть участь всі електрони провідності. Вакантні стани при дії зовнішнього електричного поля створюються відразу для всіх електронів, так як кожен електрон, переходячи в вакантний стан, залишений іншим електроном, залишає після себе вакантний стан, який заміщується третім електроном, що залишає після себе вакантний стан, і т.д.

Густина електронного струму визначається виразом:

$$j_x = e \int V_x f_\varepsilon d\Omega, \qquad (6.51)$$

де f_ε – функція розподілу електронів у присутності електричного поля.

В анізотропних кристалах, взагалі кажучи, вводять тензор електропровідності. У кубічних кристалах досить ввести одну скалярну ве-

личину – питому електропровідність σ. Розрахунок величини питомої електропровідності металу в квантовій теорії призводить до наступного виразу:

$$\sigma = \frac{e^2 n \bar{l}}{m^* u_{еф}} \sqrt{a^2 + b^2}\ , \qquad (6.52)$$

де $\bar{l}$ – середня довжина вільного пробігу електронів, що володіють енергіями, близькими до енергії Фермі;

$u_{еф}$ – їх швидкість.

Таким чином, час релаксації $\tau = \frac{\bar{l}}{u_{еф}}$ визначається енергією Фермі. Довжина вільного пробігу $\bar{l}$ визначається характером взаємодій електронів з дефектами кристалічної гратки, які поділяються на дві групи: домішки і теплові коливання гратки (фонони).

Оскільки концентрація фононів залежить від температури, то залежність рухливості електронів у металі і, отже, електропровідності від T матиме складний характер. Для чистих металів залежність електропровідності (і питомого опору) від T має вигляд, представлений на рисунку 6.3:

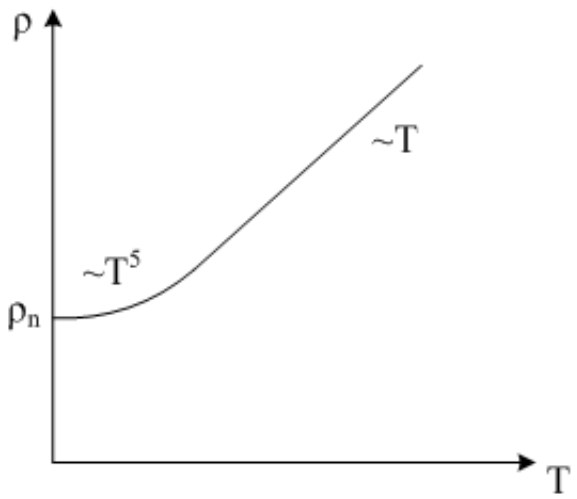


Рисунок 6.3 – Вид залежності $\rho = f(T)$

а) в області високих температур

$$\sigma = \frac{A}{T}, \rho = \alpha T; \tag{6.53}$$

б) в області низьких температур

$$\sigma = \frac{B}{T^5}, \rho = bT^5, \tag{6.54}$$

де A, B, α і b – коефіцієнти пропорційності.

6.2.6 Закон Відемана-Франца

У квантовій теорії для закону Відеман-Франца виходить такий вираз:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 n\bar{l}T}{m^* u_{еф}}\frac{m^* u_{еф}}{q_e^2 n\bar{l}} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{q_t}\right)^2 T. \tag{6.55}$$

Досвід показує, що закон добре виконується при температурах вище температури Дебая $\left(T > \theta_Д\right)$.

ЛЕКЦІЯ 7. НАПІВПРОВІДНИКИ

До напівпровідників відносяться матеріали, у яких валентна зона повністю заповнена, а зона провідності повністю порожня при температурі абсолютного нуля. Питомий опір напівпровідників становить $\rho = 10^{-2} - 10^{9}$ Ом·м; концентрація носіїв заряду $n = 10^{12} - 10^{20}$ см$^{-3}$ і збільшується із зростанням температури.

Напівпровідники діляться на власні та домішкові.

7.1 Власні напівпровідники

Хімічно чисті напівпровідники називаються власними. До них відносяться ряд хімічно чистих елементів (германій, кремній, селен та ін.) і багато хімічних сполук, такі, як арсенід галію (GaAs), арсенід ін-

дію (InAs), антимонід індію (InSb) та ін. На рисунку 7.1 приведена зонна структура власного напівпровідника.

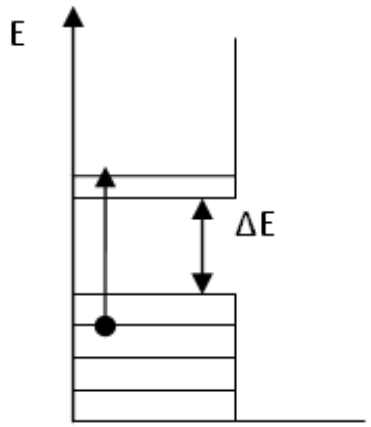


Рисунок 7.1 – Зонна структура власного напівпровідника

При підвищенні температури внаслідок термічного збудження частина електронів валентної зони набуває енергію, достатню для подолання забороненої зони, і переходить в зону провідності. У результаті переходу з'являються дві квазічастки з позитивними ефективними масами – електрон і дірка, причому $m^* \approx m$. Електрони із зони провідності та дірки у валентній зоні можуть взяти участь в провідності. Таким чином, провідність напівпровідників є провідністю збудженою: вона з'являється під дією зовнішніх факторів, здатних надати електронам валентної зони енергію, достатню для перекидання їх в зону провідності (такими чинниками є нагрівання напівпровідників, опромінення їх світлом і ін.) Електрони в зоні провідності і дірки в валентній зоні підкоряються статистиці Фермі-Дірака, тобто для електронів у зоні провідності запишемо:

$$\bar{n}_e = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}. \qquad (7.1)$$

Нехай $\bar{n}_p$ – середня кількість дірок в одному квантовому стані, тоді

$$\bar{n}_e + \bar{n}_p = 1. \tag{7.2}$$

Ця рівність обумовлена тим, що кожний стан зайнято або електроном, або діркою. Тоді маємо

$$\bar{n}_p = 1 - \bar{n}_e = \frac{1}{e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}. \tag{7.3}$$

З огляду на те, що ширина забороненої зони в напівпровіднику $\Delta E > kT$, то ймовірність переходу електрона з валентної зони в зону провідності досить мала, отже малі й $\bar{n}_e$ і $\bar{n}_p$. Але якщо $\bar{n}_e << 1$ і $\bar{n}_p << 1$, то можна знехтувати одиницею в порівнянні з експонентою і записати:

$$\bar{n}_e \approx e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}, \bar{n}_p \approx e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}. \tag{7.4}$$

Отримані співвідношення являють собою функції розподілу Максвелла-Больцмана, тобто розподіл по енергіях часток класичного ідеального газу.

Таким чином, при невеликих концентраціях вільних електронів і дірок, що спостерігається в напівпровідниках, ці частки утворюють невироджений електронний та дірковий газ, властивості якого подібні до властивостей ідеального газу.

Концентрації електронів і дірок визначаються співвідношеннями:

$$n_i = 4\pi\left(2m_e^*\right)^{3/2} h^{-3} \int_0^\infty \bar{n}_e \varepsilon^{1/2} d\varepsilon; \; p_i = 4\pi\left(2m_p^*\right)^{3/2} h^{-3} \int_0^\infty \bar{n}_p \varepsilon^{1/2} d\varepsilon_p. \tag{7.5}$$

Тут енергія електронів ε відраховується від дна зони провідності; енергія ε_p дірок відраховується від стелі валентної зони вниз. За нульовий рівень енергії приймемо дно зони провідності. Концентрація електронів у зоні провідності дорівнює:

$$n_i = 4\pi\left(\frac{2m_e^*}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = 4\pi\left(\frac{2m_e^*}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \tag{7.6}$$

Оскільки зі зростанням ε функція $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ спадає дуже швидко, то верхня межа E_1 тут замінена на ∞. Интеграл виду

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2}(kT)^{3/2}, \tag{7.7}$$

тоді

$$n_i = 4\pi\left(\frac{2m_e^*}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}(kT)^{3/2} = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}}. \tag{7.8}$$

Відзначимо, що для невиродженого газу $\mu < 0$. Аналогічно, для концентрації дірок у валентній зоні запишемо:

$$p_i = 4\pi\left(\frac{2m_p^*}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{-\mu+\Delta E+\varepsilon_p}{kT}} \varepsilon_p^{1/2} d\varepsilon_p = 4\pi\left(\frac{2m_p^*}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu+\Delta E}{kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \varepsilon_p^{1/2} d\varepsilon_p = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu+\Delta E}{kT}}. \tag{7.9}$$

Знайдемо добуток $n_i p_i$:

$$n_i p_i = 4\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^3 \left(m_e^* m_p^*\right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}. \tag{7.10}$$

Таким чином, при фіксованій температурі добуток $n_i p_i$ для даного напівпровідника є величиною постійною.

У власних напівпровідниках $n_i = p_i$, отже, можна записати:

$$2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu+\Delta E}{kT}}, \tag{7.11}$$

звідки отримуємо

$$\left(m_e^*\right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} = \left(m_p^*\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu+\Delta E}{kT}},$$

$$e^{\frac{\mu}{kT}} e^{\frac{\mu+\Delta E}{kT}} = \left(\frac{m_p^*}{m_e^*}\right)^{3/2}, \qquad e^{\frac{2\mu}{kT}} e^{\frac{\Delta E}{kT}} = \left(\frac{m_p^*}{m_e^*}\right)^{3/2},$$

тоді

$$\frac{2\mu}{kT} + \frac{\Delta E}{kT} = \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m_p^*}{m_e^*}\right),$$

$$\mu = -\frac{\Delta E}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_p^*}{m_e^*}\right). \qquad (7.12)$$

Це співвідношення визначає положення рівня Фермі у власних напівпровідниках. При абсолютному нулі (Т = 0 К) маємо:

$$\mu = -\frac{\Delta E}{2}, \qquad (7.13)$$

тобто рівень Фермі розташовується посередині забороненої зони. З підвищенням температури він зміщується вгору до дна зони провідності (якщо $m_p^* > m_e^*$), або вниз до стелі валентної зони (якщо $m_p^* < m_e^*$). Як правило, $m_p^* > m_e^*$ і тому рівень Фермі розташовується ближче до зони провідності. Однак у більшості випадків зсув рівня Фермі невеликий і їм можна знехтувати. Тоді для концентрації електронів і дірок запишемо:

$$n_i = p_i = 2\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} \left(m_e^* m_p\right)^{3/4} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} = n_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \qquad (7.14)$$

Провідність власного напівпровідника σ визначається співвідношенням:

$$j = \left(e n_e b_e + e_p p_i b_i\right)\varepsilon, \qquad (7.15)$$

тоді

$$\sigma = e_p\left(n_e |b_e| + p_i |b_i|\right), \qquad (7.16)$$

де e_p – елементарний заряд (заряд дірки);

b_e і b_i – рухливість електронів і дірок, причому $b_e < 0$.

Отже, $\sigma = e_p n_0 \left(|b_e| + b_i\right) e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$, тобто

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \qquad (7.17)$$

Оскільки $\sigma_o \sim T^{3/2}$, то електропровідність залежить від температури головним чином за експоненціальним законом. При $T \to 0$ питома

електропровідність прагне до нуля. Вимірюючи на досліді залежність σ від T, можна визначити ширину забороненої зони ΔE. Так як

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \frac{\Delta E}{2k}\cdot\frac{1}{T}, \qquad (7.18.)$$

то в координатах $\ln\sigma$ і $\frac{1}{T}$ тангенс кута нахилу прямої дорівнює $-\frac{\Delta E}{2k}$.

7.2 Домішкові напівпровідники

Домішкові напівпровідники – це такі напівпровідники, у яких електропровідність забезпечується існуванням домішкових атомів.

Розрізняють донорні та акцепторні напівпровідники. Домішки, що є джерелом електронів провідності, називаються донорами. а енергетичні рівні цих домішок – донорними рівнями. Напівпровідники, що містять донорні домішки, називаються також електронними напівпровідниками, або напівпровідниками n-типу. Донорні рівні розташовуються біля дна зони провідності, відстоячи від неї на відстані $\Delta E_d \sim 0{,}01$еВ. При наданні донорним електронам енергії $\sim \Delta E_d$, вони переходять в зону провідності. Утворені при цьому "дірки" локалізуються на нерухомих атомах домішки і в провідності участі не беруть.

Домішки, що захоплюють електрони з валентної зони напівпровідника, називаються акцепторними, а енергетичні рівні цих домішок – акцепторними рівнями. Акцепторні рівні розташовуються поблизу стелі валентної зони на відстані $\Delta E_a \sim 0{,}01$еВ. Напівпровідники, що містять акцепторні домішки, називаються акцепторними напівпровідниками, або напівпровідниками p-типу.

Електропровідність напівпровідників p-типу обумовлена дірками, що виникають у валентній зоні.

Домішкові рівні не утворюють енергетичної зони, так як концентрація домішок мала і хвильові функції домішкових атомів не перекриваються.

Розрахунок дає наступні значення рівня Фермі:

$$\mu = -\frac{\Delta E_d}{2} + \frac{kT}{2}\ln\left[\frac{n_d h^3}{2\left(2\pi m_e^* kT\right)^{3/2}}\right] - \tag{7.19}$$

для напівпровідників n-типу, основні носії – електрони;

$$\mu = -\frac{\Delta E_a}{2} + \frac{kT}{2}\ln\left[\frac{n_a h^3}{2\left(2\pi m_p^* kT\right)^{3/2}}\right] - \tag{7.20}$$

для напівпровідників p-типу, основні носії – дірки.

Тут n_d і n_a – концентрація відповідно донорної та акцепторної домішок.

Підставляючи ці значення рівня Фермі у вирази для концентрацій електронів і дірок, отримаємо:

$$n = \sqrt{2n_d}\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/4} e^{-\frac{\Delta E_d}{2kT}} - \tag{7.21}$$

для концентрації електронів у напівпровіднику n-типу;

$$p = \sqrt{2n_a}\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/4} e^{-\frac{\Delta E_a}{2kT}} - \tag{7.22}$$

для концентрації дірок у напівпровіднику p-типу.

Ці вирази справедливі в області низьких температур. При низьких температурах теплова енергія коливань гратки значно менше ширини забороненої зони, внаслідок чого теплові коливання не можуть забезпечити перекидання електронів з валентної зони в зону провідності. Але цієї енергії достатньо для збудження і перекидання в зону провідності електронів з донорних рівнів і дірок з акцепторних рівнів у валентну зону. Тому в області низьких температур відбувається збудження практично лише "домішкових" носіїв заряду.

У випадку високих температур, коли концентрація власних носіїв ще невелика (n_i<<n), а домішкові рівні виснажуються, то концентрація електронів в зоні провідності $n \approx n_d$, і, відповідно, концентрація дірок у валентній зоні $p \approx n_a$. Тому говорять, що у випадку високих температур настає домішкове виснаження. Температура виснаження тим вище, чим вище енергія активації домішок ΔE_d або ΔE_a та її концентрація.

При досить високих температурах відбувається збільшення концентрації власних носіїв, отже n_i може бути не тільки порівняним з $n_{дом}$, але і бути значно більше ($n_i >> n_{дом}$). В цьому випадку $n \approx n_i + n_{дом} \approx n_i$. Це відповідає переходу до власної провідності напівпровідника. Температура такого переходу тим вище, чим більше ширина забороненої зони напівпровідника і концентрація домішки в ньому.

Питома провідність напівпровідника може бути виражена наступною формулою:

$$\sigma = \sigma_{вл} + \sigma_{дом} = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} + \sigma_0' e^{-\frac{\Delta E_{дом}}{2kT}}, \qquad (7.23)$$

де $\sigma_{вл}$ і $\sigma_{дом}$ – питомі провідності, зумовлені власними і домішковими носіями заряду.

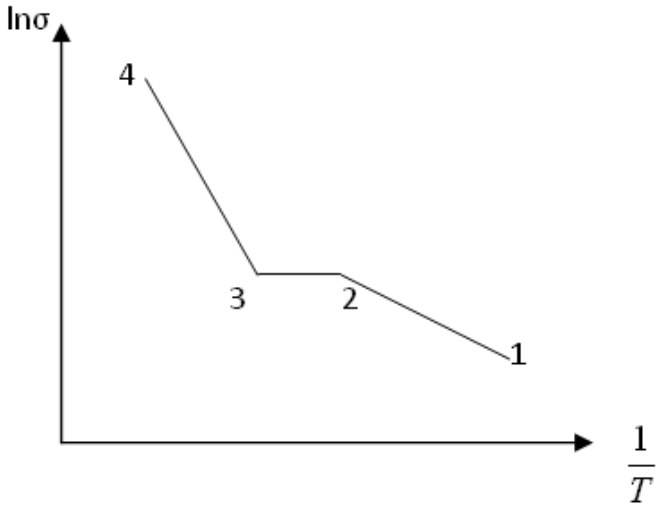


Рисунок 7.2 – Вид залежності $\ln\sigma = f(\frac{1}{T})$

Схематична крива залежності $ln\sigma$ від $\frac{1}{T}$ (див. рис. 7.2) має три ділянки: 1-2 – відповідає домішковій провідності, 2-3 – відповідає області виснаження домішки, 3-4 – відповідає власній провідності напівпровідника.

Сильна залежність опору напівпровідника від температури використовується в термоопорах (термісторах).

За будь-якої температури між процесом теплової генерації носіїв у напівпровідниках і процесом їх рекомбінації встановлюється рівновага, якій відповідає рівноважна концентрація носіїв заряду. Такі носії називаються рівноважними.

Крім теплового збудження можливі й інші способи генерації вільних носіїв у напівпровідниках: під дією світла, іонізуючих часток та ін. Дія таких агентів призводить до появи додаткових, надлишкових проти рівноважної концентрації, вільних носіїв. Їх називають нерівноважними носіями. Повна концентрація носіїв дорівнює: $n = n_0 + \Delta n$, $p = p_0 + \Delta p$, де n_0 і p_0 – концентрація рівноважних носіїв, Δn і Δp – концентраціі нерівноважних носіїв.

Кожен нерівноважний носій "живе" обмежений час τ до своєї рекомбінації, різний для різних носіїв. Тому вводять середній час життя носія τ_n (для електронів) і τ_p (для дірок).

Процес генерації носіїв характеризується швидкістю генерації g, що виражає число носіїв (число пар носіїв), збуджуваних за одиницю часу в одиниці об'єму.

Процес рекомбінації характеризують швидкістю рекомбінації R, що дорівнює числу носіїв (кількості пар носіїв), які рекомбінують за одиницю часу в одиниці об'єму напівпровідника.

Для електронів

$$R_n = -\frac{dn}{dt} = -\frac{d(\Delta n)}{dt}, \qquad (7.24)$$

для дірок

$$R_p = -\frac{d(\Delta p)}{dt}. \qquad (7.25)$$

Припустимо, що під дією світла в напівпровіднику збуджено нерівноважні носії з концентрацією $\Delta n_0 = \Delta p_0$. Після вимикання світла ці носії будуть рекомбінувати, та їх концентрації будуть поступово зменшуватися. Так як кожний електрон "живе"в середньому τ_n, то за 1 секунду їх рекомбінує $\frac{\Delta n}{\tau_n}$, де Δn – концентрація в даний момент часу.

У стаціонарному стані швидкість генерації дорівнює швидкості їх рекомбінації:

$$g = R = \frac{\Delta n_0}{\tau_n}, \qquad (7.26)$$

тоді

$$\Delta n_0 = g\tau_n. \qquad (7.27)$$

Швидкість генерації

$$g = I\gamma\beta, \qquad (7.28)$$

де β – квантовий вихід, що показує, скільки вільних носіїв заряду виникає за допомогою одного фотона.

Тому можна записати:

$$R_n = \frac{\Delta n}{\tau_n}, \qquad (7.29)$$

тоді

$$-\frac{d(\Delta n)}{dt} = \frac{\Delta n}{\tau_n}, \qquad (7.30)$$

звідки

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-\frac{t}{\tau_n}}. \qquad (7.31)$$

Аналогічно,

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-\frac{t}{\tau_p}}. \qquad (7.32)$$

Процес переходу електрона із зони провідності у валентну зону при рекомбінації може протікати або безпосередньо через всю заборонену зону, або спочатку на домішковий рівень $E_{дом}$, а потім з домішкового рівня в валентну зону. Перший тип рекомбінації називається міжзонний, другий – рекомбінацією через домішковий рівень. В обох випадках виділяється енергія ΔE. Різниця полягає в тому, що у першому випадку ця енергія виділяється відразу, а у другому – по частинах, що відповідає переходам на домішковий рівень і з домішкового рівня у валентну зону.

Виділення енергії може відбуватися або у формі кванта світла (фотона), або у вигляді кванта тепла (фонона). У першому випадку рекомбінація називається випромінювальною, у другому – безвипромінювальною. Випромінювальна рекомбінація використовується у світлодіодах (застосовується GaAs).

7.3 Фотопровідність напівпровідників

Поглинаючись всередині напівпровідників, світло викликає появу надлишкових носіїв, що збільшують загальну концентрацію вільних зарядів. Для збудження електронів фотон повинен мати енергію $h\nu$, причому:

$h\nu \geq \Delta E$ – для власних напівпровідників;

$h\nu \geq \Delta E_{дом}$ – для домішкових напівпровідників.

Процес внутрішнього звільнення електронів під дією світла називається внутрішнім фотоефектом. Додаткова провідність, придбана напівпровідником при опроміненні світлом, називається фотопровідністю. Основна ж провідність, обумовлена тепловим збудженням носіїв, називається темновою провідністю.

Відповідно до того, що під дією світла надлишкові носії заряду можуть виникати як внаслідок збудження власних, так і домішкових носіїв заряду, розрізняють власну і домішкову фотопровідності.

Червону межу фотопровідності можна визначити наступним чином:

$$\lambda_0 = \frac{ch}{\Delta E} \text{ – для власного напівпровідника;} \qquad (7.33)$$

$$\lambda_{0дом} = \frac{ch}{\Delta E_{дом}} \text{ – для домішкових напівпровідників.} \qquad (7.34)$$

Для чистих напівпровідників ΔE складає 1-3 еВ. Для них червона межа фотопровідності припадає на видиму частину спектру. Для домішкових напівпровідників червона межа фотопровідності лежить в інфрачервоній області спектра.

Закон зміни інтенсивності світла при його проходженні через речовину має вигляд:

$$I = I_0 e^{-\gamma x}, \qquad (7.35)$$

де – γ коефіцієнт поглинання.

На рисунку 7.3 наведено схематичну криву залежності коефіцієнта поглинання γ від λ для напівпровідника, що має два домішкових рівня $E_{дом1}$ і $E_{дом2}$.

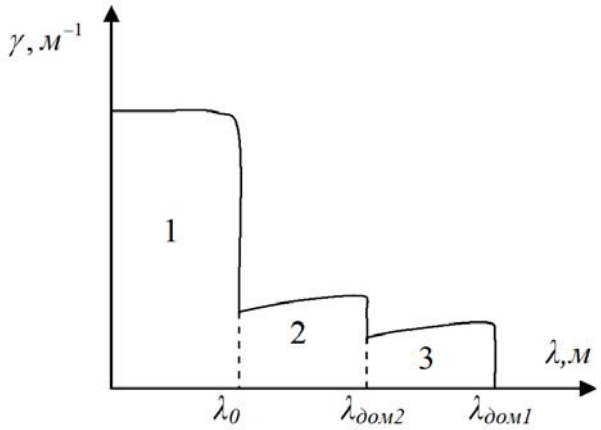


Рисунок 7.3 – Вид залежності $\gamma = f(\lambda)$ для напівпровідників з двома домішковими рівнями

Спектр поглинання такого напівпровідника має три смуги поглинання:

– смугу вільного поглинання (1), що відповідає перекиданню електронів під дією світла з валентної зони в зону провідності;

– дві смуги домішкового поглинання (2 і 3), що відповідають перекиданню електронів з домішкових рівнів $E_{дом1}$ і $E_{дом2}$ в зону провідності. Слід зазначити, що домішковий фотоефект можливий лише в тому випадку, якщо домішкові рівні $E_{дом1}$ і $E_{дом2}$ заповнені електронами, тобто якщо напівпровідник знаходиться при температурі нижче температури виснаження. Стаціонарна (стабільна) фотопровідність напівпровідника дорівнює:

$$\sigma_{ф} = e_p \beta \gamma I b_n \tau_n , \qquad (7.36)$$

де b_n – рухливість носіїв заряду.

Можливий також наступний процес збудження електрона під дією світла: збуджений електрон не розриває зв'язки з діркою, що виникає у валентній зоні, а утворює з нею єдину пов'язану систему. Така система називається екситоном. Екситон подібен до збудженого атома водню, його енергетичний спектр є дискретним. Рівні енергії екситонів розташовуються біля дна зони провідності. Так як екситони є електрично нейтральними, то їх виникнення не призводить до появи додаткових носіїв заряду, внаслідок чого поглинання світла не супроводжується збільшенням провідності напівпровідника. В даний час передбачається, що екситони виникають і при фотоелектричному поглинанні світла. Виникнувши, вони деякий час блукають по об’єму напівпровідника. При зіткненні з фононами, домішковими центрами екситони або рекомбінують, або відбувається "розрив" пари. У першому випадку енергія збудження передається кристалічній гратці або випромінюється у вигляді квантів світла (люмінесценція). У другому випадку утворюється пара носіїв – електрон і дірка, які й обумовлюють фотопровідність напівпровідника.

Залежність фотопровідності напівпровідників від освітленості використовується у фотоопорах.

7.4 Люмінесценція

Деякі речовини здатні світитися після опромінення їх видимим світлом, γ-квантами, потоками електронів або інших часток, при терті і розламуванні та т.п. Таке випромінювання називається люмінесценцією, а тіла, здатні люмінесценувати – люмінофорами або фосфорами.

Люмінесценція є нерівноважним випромінюванням, тобто це не теплове випромінювання. Іншою особливістю люмінесценції є її помітна тривалість у порівнянні з періодом світлових коливань; світіння люмінесценції триває протягом, принаймні, 10^{-10} с після припинення збудження, а в деяких випадках світіння може тривати протягом секунд, хвилин, годин і навіть місяців після припинення збудження.

Розрізняють флуоресценцію – світіння тривалістю менше 10^{-6} с і фосфоресценцію – світіння тривалістю більше 10^{-6} – 10^{-5} с.

<u>Правило Стокса</u>: при люмінесценції виникає світіння, що має більшу довжину хвилі, ніж довжина хвилі збуджуючого світла. Проте потім виявилося, що можуть спостерігатися випадки антистоксового світіння, що має довжину хвилі меншу, ніж у світіння, яке збуджує люмінесценцію.

Важливою характеристикою люмінесценції є енергетичний вихід η – відношення енергії, випроміненої тілом при повному висвітленні, до енергії, поглиненої цим тілом при збудженні люмінесценції. Енергетичний вихід може досягати значення 80% і більше.

Для виникнення люмінесцентних властивостей у структурі кристала необхідно створювати дефекти. Найбільш ефективними дефектами є домішки чужорідних атомів. Ці домішки називаються активаторами.

Вміст їх в основній речовині не перевищує сотих часток відсотка. В даний час набули великого поширення кристалофосфори, які представляють собою складні штучно приготовлені речовини з дефектною структурою та високими люмінесцентними властивостями.

На явищі люмінесценції засновані люмінісцентний аналіз речовини, що дозволяє виявити наявність дуже малої кількості домішок, люмінісцентна дефектоскопія. Люмінофори широко використовуються в якості активних середовищ лазерів, сцинтиляторів, показчиків різних приладів, що світяться, і т. п.

ЛІТЕРАТУРА

1. Епифанов Г.И. Физика твердого тела: Учеб. пособие для втузов.- 2-е изд, перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1977. – 288 с.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М. : Мир, 1978.- 792 с.
3. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. – М.: Мир, 1974.
4. Спроул Р. Современная физика. – М.: Наука, 1974. -592 с.
5. Васильев Д.М. Физическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1981. -256 с.
6. Сивухин Д.В. Общий курс физики: Учеб. пособие. В 5 т. Т. 2 Термодинамика и молекулярная физика. – М. : Наука, 1975. – 552 с.
7. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика : Учеб. пособие. В 2-х ч. Ч.1. Атомная физика. – М.: Наука, 1986. – 416 с.

ЗМІСТ

ВСТУП 3

Лекція 1. ПРЕДМЕТ ФІЗИКИ ТВЕРДОГО ТІЛА 4

Лекція 2. ПЕРІОДИЧНІ СТРУКТУРИ 6

2.1 Хімічний зв'язок та кристалічна структура 6

2.1.1 Види хімічного зв'язку 6

2.1.2 Вид хімічного зв'язку і структура простих речовин 12

2.1.3 Вид хімічного зв'язку і структура сполук 14

2.1.4 Явище поліморфізму 15

2.2 Кристалічна гратка 15

2.2.1 Просторова гратка 15

2.2.2 Кристалічні системи 18

2.3 Симетрія кристалів 23

2.4 Просторові групи і кристалічні класи 27

2.5 Позначення вузлів, площин і напрямків у кристалі 28

2.6 Щільно упаковані структури 32

2.7 Вектор оберненої гратки 34

2.8 Визначення структури кристалів 38

2.8.1 Дифракція рентгенівських променів 38

2.8.2 Метод Лауе 39

2.8.3 Застосування дифракції рентгенівських променів 43

2.8.4 Дифракція електронів і нейтронів 45

Лекція 3. ДЕФЕКТИ В КРИСТАЛАХ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ 46

3.1 Дефекти кристалів 46

3.1.1 Точкові дефекти 46

3.1.2 Лінійні дефекти 48

3.1.3 Двомірні дефекти 50

3.1.4 Інші можливі види дефектів 51

3.2 Механічні властивості твердих тіл 51

3.3 Дифузія та іонна провідність у твердих тілах 59

Лекція 4. ДИНАМІКА КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ 61

4.1 Коливання кристалічної гратки.....61

4.1.1 Коливання лінійного кристала.....62

4.1.2 Коливання лінійного кристала з базисом 67

4.2 Поняття про фонони 71

4.3 Теплоємність кристалів.....72

4.3.1 Закон Дюлонга і Пті.....72

4.3.2 Модель Ейнштейна 74

4.3.3 Модель Дебая 75

4.3.4 Коливання кристалічної гратки як газ фононів 81

4.3.5 Ангармонічні ефекти в кристалах 83

4.3.6 Визначення фононного спектра.....91

Лекція 5. ЗОННА ТЕОРІЯ КРИСТАЛІВ.....92

5.1 Електрон в періодичному полі кристала 92

5.2 Утворення енергетичних зон 97

5.2.1 Наближення слабко зв'язаних електронів 97

5.2.2 Наближення сильно з'вязаних електронів 100

5.3 Зонна структура металів, напівметалів і діелектриків.....101

5.4 Електрон в кристалі як квазічастка.....104

5.4.1 Рух електрона в електричному і магнітному полях 104
5.4.2 Поняття про дірки 108
5.4.3 Визначення ефективної маси електрона.....109
Лекція 6. МЕТАЛИ 110
6.1 Класична електронна теорія металів 110
6.1.1 Закон Ома в диференціальній формі.....111
6.1.2 Закон Джоуля-Ленца.....112
6.1.3 Закон Відемана-Франца.....113
6.1.4 Оцінка середньої довжини вільного пробігу електронів в металах 114
6.1.5 Теплоємність металів.....114
6.2 Квантова статистика електронів в металі.....115
6.2.1 Статистика Фермі-Дірака 115
6.2.2 Повністю вироджений електронний газ 116
6.2.3 Сильно вироджений електронний газ.....120
6.2.4 Теплопровідність металів.....123
6.2.5 Електропровідність металів 124
6.2.6 Закон Відемана-Франца.....126
Лекція 7. НАПІВПРОВІДНИКИ 126
7.1 Власні напівпровідники 126
7.2 Домішкові напівпровідники 131
7.3 Фотопровідність напівпровідників 136
7.4 Люмінесценція 139
Література 141

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

К.А. Корсунов,

С.М. Сергієнко,

О.В. Мурга

ВСТУП ДО ФІЗИКИ ТВЕРДОГО ТІЛА

Курс лекцій

В авторській редакції

Комп'ютерна верстка Н.Б. Трофімова

Підп. до друку Формат $60\times84^{1}/_{16}$. Папір офс.
Друк RISO. Ум.друк.арк. 8,3 Зам. № . Наклад пр.
Видавництво не несе відповідальність за зміст матеріалу, наданого автором до друку.

Видавець та виготівник:
Донбаський державний технічний університет
пр. Леніна, 16, м. Алчевськ, Луганська обл., 94204.
Web-site: *http//www.dmmi.edu.ua* E-mail: *info@dmmi.edu.ua*

(Творче виробниче об'єднання «ЛАДО», каб. 113-а, II корпус, т./факс (06442)2-02-59
Свідоцтво Держкомтелерадіо серія ДК, №2010 від 12.11.2004