Федеральное агентство по образованию АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ГОУВПО «АмГУ»

УТВЕРЖДАЮ

Зав.кафедрой ТиЭФ

Е.А. Ванина

«____»____2007г.

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО ДИСЦИПЛИНЕ

для специальности 010701 - «Физика»

Составители: Сетейкин А.Ю., доцент, канд. ф.-м. наук, Чибисов А.Н., ст. преподаватель, канд. ф.-м. наук,

Благовещенск

2007 г.

Печатается по решению редакционно-издательского совета инженерно-физического факультета Амурского государственного университета

Сетейкин А.Ю., Чибисов А.Н.

Учебно-методический комплекс по дисциплине «Физика конденсированного состояния» для студентов очной формы обучения специальности 010701 «Физика». - Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2007. – 181 с.

Учебно-методические рекомендации ориентированы на оказание помощи студентам очной формы обучения по специальности 010701 «Физика» для формирования и развития специальных знаний по важнейшим понятиям и положениям современной Физики конденсированного состояния.

© Амурский государственный университет, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Рабочая программа дисциплины	4
2.	График самостоятельной работы студентов	24
3.	Краткий конспект лекций	25
4.	Экзаменационные билеты	167

Федеральное агентство по образования Российской Федерации Государственное учреждение высшего профессионального образования АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (ГОУ ВПО «АмГУ»)

> "УТВЕРЖДАЮ" Проректор по Учебно-научной работе ______ Астапова Е.С.. "___"_____200_г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

по дисциплине "Физика конденсированного состояния» для специальности 01.07.01 "Физика" курс 4 семестр 7 Лекции 36 час. Экзамен 7 семестр. Самостоятельная работа 20 час. Всего часов 56

Всего часов аудиторной нагрузки 36 час Всего часов самостоятельной нагрузки 20час. Всего часов 56

Составитель Сетейкин А.Ю., доцент, канд. ф.-м. наук; Чибисов А.Н., ст. преподаватель, канд. ф.-м. наук. Факультет Инженерно-физический Кафедра Теоретической и экспериментальной физики

2007 г.

Рабочая программа составлена на основании Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования и авторских разработок по направлению специальности 010701

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры

"___"___ 200 протокол №____

И.о. зав. кафедрой (Е.А.Ванина)

Рабочая программа одобрена на заседании УМСС 01.07.01

"___"___200 протокол №____

Председатель УМС_____(____)

СОГЛАСОВАНО Начальник УМУ _____Г.Н.Торопчина СОГЛАСОВАНО Председатель УМС факультета

СОГЛАСОВАНО Заведующий выпускающей кафедры _____ (Е.А.Ванина)

"____"____200_г.

Рабочая программа переутверждена на 200_/200_ учебный год на заседании кафедры "___"____протокол № ____

Зав. выпускающей кафедры _____(____)

Председатель УМСС _____(____)

Проректор по УР _____(____)

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Целями подготовки студентов, в соответствии с существующим законодательством, являются:

формирование навыков самостоятельной научно-исследовательской и педагогической деятельности;

углубленное изучение теоретических и методологических основ физикоматематических наук;

Основой специальности физика конденсированного состояния является теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы.

3. Экспериментальное изучение состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей,

низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния.

4. Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ.

5. Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения.

 Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

7. Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

ЛЕКЦИИ (36 час.)

- Кристаллические и аморфные тела. Трансляционная симметрия.
 Элементарная ячейка. Решетки Браве. Точечные и пространственные группы.
- Обратная решетка. Зоны Бриллюэна. Дефекты в кристаллах. Краевые и винтовые дислокации. Движение дислокаций, переползание и скольжение.
 Влияние радиационных, механических и термических воздействий на реальную структуру твердых тел.
- Типы химической связи. Структурные и физические особенности молекулярных, ионных, ковалентных, металлических кристаллах, водородная связь.
- 4. Исследование кристаллической структуры твердых тел при помощи рентгенографических и электронографических методов. Основы

динамической теории Эвальда-Лауэ рассеяния рентгеновских лучей совершенными кристаллами. Влияние температуры, на дифракцию рентгеновских лучей и электронов. Поверхность кристаллов. **(8 часов)**

- Колебания решетки фононы. Акустическая и оптическая ветви колебаний. Теплоемкость решетки. Ангармонизм и тепловое расширение.
 Электронные состояния в кристаллах. Одноэяектронная модель. Приближение сильной и слабой связи. Зонная схема и типы твердых тел.
- Описание энергетического состояния кристалла при помощи газа квазичастиц. Примеры квазичастиц. Квазиимпульс. Закон дисперсии. Теорема Блоха. Граничные условия. Плотность состояний. Статистика газа квазичастиц: бозоны и фермионы. Взаимодействие квазичастиц.
- 7. Вырожденный электронный газ. Статистика электронного газа в полупроводниках, диэлектриках и металлах. Электронная теплоемкость. Поверхность Ферми. Тензор эффективных масс. Электроны и дырки. Циклотронная масса.
- 8. Зонная структура твердого тела и методы ее расчета. Влияние симметрии на зонную структуру твердого тела. Метод ячеек. Метод почти свободных электронов. Метод ортогонализованных плоских волн. Метод плоских Метод функций Грина. Метод присоединенных волн. Исследование зонной псевдопотенциала. структуры твердого тела методами рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии.
- 9. Приповерхностная область кристалла. Поверхностные дефекты и уровни Тамма. Заряжение поверхности, приповерхностный загиб зон, контактный потенциал. Уровень Ферми в объеме и на поверхности. Молекулярные кристаллы. Энергетическая структура ионных состояний в ОМК. Экситоны Френкеля и экситоны переноса заряда. Комплексы переноса заряда и ион-радикальные соли.
- Квазидвумерные системы в полупроводниках: гетероструктуры.
 Структуры металл- диэлектрик- полупроводник (МДП-структуры).
 Размерное квантование электронного спектра. Электронный спектр и

плотность состояний электронов в квантующем магнитном поле. Эффект де Гааза-ван-Альфена. Спектр квазидвумерных электронов в поперечном квантующем магнитном поле. (12 часов)

- Кинетическое уравнение. Электро- и теплопроводность. Механизмы рассеяния электронов. Электрон-фононное рассеяние. Нормальные процессы, процессы переброса. Магнитосопротивление и эффект Холла.
- 12. Металлы с большой длиной пробега электронов. Аномальный скинэффект. Циклотронный резонанс и размерные эффекты. Проникновение электромагнитного поля в металл. Геликоны.
- 13. Полупроводники. Электронная структура типичных полупроводников. Германий и кремний. Узкозонные полупроводники. Примесныеуровни. Доноры и акцепторы. Статистика электронов и положение Фермиуровня в невырожденных полупроводниках - собственном и примесных. Рассеяние свободных носителей тока в полупроводниках.
- 14. Подвижность и длина свободного пробега носителей тока. Электропроводность полупроводников. Явления в сильных электрических полях. Термоэлектрические явления в полупроводниках. Гальвано- и термомагнитные эффекты.
- 15. Неравновесные носители тока. Распределение неравновесных носителей тока в полупроводниках. Квазиуровни Ферми и статистика заполнения уровней дефектов. Особенности переноса неравновесных носителей тока. Диффузия неравновесных носителей тока и их дрейф в электрическом поле. (10 часов)
- Диэлектрики. Электрострикция и пьезоэлектричество. Пироэлектрики и сегнетоэлектрики. Электрический гистерезис. Аномалии физических свойств сегнетоэлектриков в области фазовых переходов.
- 17. Тензор упругих постоянных и упругая деформация. Пластичность кристаллов. Предел текучести. Упрочение. Внутреннее трение.
- Механизмы поглощения фотонов. Поглощение свободными носителями.
 Решеточное поглощение. Экситоны. Несобственное поглощение в

твердых телах. Поверхностное поглощение. Внутрицентровые переходы. Фотоионизация дефектов. (6 часов)

РАЗДЕЛЫ КУРСА, ВЫНОСИМЫЕ НА САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ (20 ч.)

- 1. Электронные и атомные явления на поверхности и на межфазовых границах твердых тел. (4 ч.)
- 2. Эмиссионные явления в твердых телах. (4 ч.)
- 3. Физика жидких кристаллов. (4 ч.)
- 4. Физика жидкостей. (4 ч.)
- 5. Магнитный резонанс в конденсированных средах. (4 ч.)

ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ К ЭКЗАМЕНУ

Атомное строение твердых тел

- Кристаллические и аморфные тела. Трансляционная симметрия.
 Элементарная ячейка. Решетки Браве. Точечные и пространственные группы.
- Особенности распространения волн в периодических структурах Закон Вульфа-Брэгга. Обратная решетка. Зоны Бриллюэна.
- 3. Дефекты в кристаллах. Точечные дефекты, их образование и диффузия. Вакансии. Атомы внедрения. Комбинации атомных дефектов. Краевые и винтовые дислокации. Движение дислокаций, переползание и скольжение. Механизмы образования дислокаций в кристалле. Влияние радиационных, механических и термических воздействий на реальную структуру твердых тел.
- Типы химической связи. Структурные и физические особенности ионных, ковалентных, металлических кристаллах. Основные типы межмолекулярного взаимодействия в молекулярных кристаллах: Вандер-Ваальсово, донорно-акцепторное, водородная связь.

- 5. Исследование кристаллической структуры твердых тел при помощи рентгенографических и электронографических методов. Основы динамической теории Эвальда-Лауэ рассеяния рентгеновских лучей совершенными кристаллами. Влияние температуры, на дифракцию рентгеновских лучей и электронов.
- Поверхность кристаллов. Релаксация и реконструкция поверхности. Поверхностные дефекты структуры.

Энергетический спектр кристаллов

- Колебания решетки фононы. Акустическая и оптическая ветви колебаний. Теплоемкость решетки. Дебаевская частота. Фактор Дебая-Валлера в рассеянии рентгеновский лучей. Ангармонизм и тепловое расширение.
- Описание энергетического состояния кристалла при помощи газа квазичастиц. Примеры квазичастиц: фононы, магноны, экситоны, плазмоны. Электроны в металла как квазичастицы. Квазиимпульс. Закон дисперсии. Теорема Блоха. Граничные условия. Плотность состояний. Статистика газа квазичастиц: бозоны и фермионы. Взаимодействие квазичастиц.
- 9. Электронные состояния в кристаллах. Одноэлектронная модель. Приближение сильной и слабой связи. Зонная схема и типы твердых тел.
- Вырожденный электронный газ. Статистика электронного газа в полупроводниках и металлах. Электронная теплоемкость. Поверхность Ферми. Тензор эффективных масс. Электроны и дырки. Циклотронная масса.
- 11. Зонная структура твердого тела и методы ее расчета. Влияние симметрии на зонную структуру твердого тела. Метод ячеек. Метод почти свободных электронов. Метод ортогонализованных плоских волн. Метод присоединенных плоских волн. Метод функций Грина. Метод псевдопотенциала.

- 12. Исследование зонной структуры твердого тела методами рентгеновской И фотоэлектронной спектроскопии. Распределение интенсивности излучения в рентгеновских эмиссионных полосах и ее связь с плотностью электронных состояний валентной зоны. Отображение распределения состояний зоны проводимости в ближней тонкой рентгеновских спектров поглощения. Анизотропия структуре поглощения и эмиссии рентгеновских лучей слоистыми кристаллами и пространственное распределение состояний зоны проводимости и валентной зоны. Фотоэлектронная спектроскопия валентных 30H Приведенная плотность кристаллов. состояний. Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением как метод исследования дисперсии валентных зон.
- Приповерхностная область кристалла. Поверхностные дефекты и уровни Тамма. Заряжение поверхности, приповерхностный загиб зон, контактный потенциал. Уровень Ферми в объеме и на поверхности.
- Молекулярные кристаллы. Энергетическая структура ионных состояний в ОМК. Экситоны Френкеля и экситоны переноса заряда. Комплексы переноса заряда и ион-радикальные соли.
- 15. Квазидвумерные системы в полупроводниках: гетероструктуры. Структуры металл- диэлектрик- полупроводник (МДП-структуры). Размерное квантование электронного спектра.
- 16. Электронный спектр и плотность состояний электронов в квантующем магнитном поле. Эффект де Гааза-ван-Альфена. Спектр квазидвумерных электронов в поперечном квантующем магнитном поле.

Электронные кинетические свойства твердых тел

17. Кинетическое уравнение. Электро- и теплопроводность. Времена релаксации. Механизмы рассеяния электронов. Рассеяние на примесях и дефектах. Электрон-фононное рассеяние. Нормальные процессы, процессы переброса. Магнитосопротивление и эффект Холла.

- Металлы с большой длиной пробега электронов. Аномальный скинэффект. Циклотронный резонанс и размерные эффекты. Проникновение электромагнитного поля в металл. Голиконы.
- Полупроводники. Электронная структура типичных полупроводников. Германий и кремний. Узкозонные полупроводники. Примесные уровни. Доноры и акцепторы. Статистика электронов и положение Фермиуровня в невырожденных полупроводниках - собственном и примесных.
- 20. Рассеяние свободных носителей тока в полупроводниках. Подвижность и длина свободного пробега носителей тока. Электропроводность полупроводников. Явления в сильных электрических полях. Термоэлектрические явления в полупроводниках. Гальвано- и термомагнитные эффекты.
- 21. Неравновесные носители тока. Распределение неравновесных носителей тока в полупроводниках. Квазиуровни Ферми и статистика заполнения уровней дефектов. Особенности переноса неравновесных носителей тока. Диффузия неравновесных носителей тока и их дрейф в электрическом поле.
- Диэлектрики. Электрострикция и пьезоэлектричество. Пироэлектрики и сегнетоэлектрики. Электрический гистерезис. Аномалии физических свойств сегнетоэлектриков в области фазовых переходов.

Механические, оптические и магнитные свойства твердых тел

- 23. Тензор упругих постоянных и упругая деформация. Пластичность кристаллов. Предел текучести. Упрочение. Внутреннее трение.
- Механизмы поглощения фотонов. Поглощение свободными носителями.
 Решеточное поглощение. Межзонные прямые и непрямые переходы, правила отбора.
- 25. Экситоны. Спектры собственного поглощения, межзонная (комбинированная) плотность состояний, сингулярности Ван-Хова. Экситонные эффекты В оптических спектрах. Несобственное твердых поглошение Поверхностное В телах. поглощение.

Внутрицентровые переходы. Фотоионизация дефектов. Многофотонные процессы. Комбинационное рассеяние света в кристаллах. Поглощение связанными носителями.

- возбуждений. 26. Люминесценция. Времена жизни Флуоресценция. Безызлучательные переходы. Квантовый выход люминесценции. Люминесценция кристаллов. Экситонная люминесценция Межзонная люминесценция. Рекомбинационная люминесценция. Люминесценция с участием дефектов. Люминесценция связанных экситонов. Внутрицентровая люминесценция. Туннельная люминесценция. Кооперативная люминесценция.
- 27. Оптические спектры молекулярных кристаллов. Экситонное поглощение. Правило Урбаха. Механизмы и эффективность переноса энергии. Спектры и квантовый выход люминесценции.
- Диамагнетизм свободного электронного газа. Спиновый парамагнетизм.
 Закон Кюри. Ферромагнетизм. Молекулярное поле Вейсса. Обменное взаимодействие. Ферромагнитные домены. Энергия анизотропии. Доменная стенка. Антиферромагнетики. Ферриты.
- 29. Электронный газ во внешнем постоянном магнитном поле. Циклотронный резонанс. Ядерный магнитный резонанс.

Термодинамика и фазовые переходы

- 30. Равновесие фаз. Фазовые переходы 1 и 11 рода. Флуктуации. Твердые растворы и промежуточные фазы. Равновесие в многокомпонентных системах и правило фаз. Диаграмма равновесия. Кинетика фазовых превращений. Диффузионные и бездиффузионные превращения.
- Переходы металл-диэлектрик в системе электронов. Переход Андерсона: Край подвижности в электронном спектре. Переход Мотта.
- 32. Сверхпроводимость. Эффект Мейсснера, Сверхпроводники 1 и 11 рода. Вихри и вихревые структуры. Основы микроскопической и термодинамической теории. Куперовские пары. Энергетическая щель и квазичастицы в сверхпроводнике. Туннельный эффект.

Эмиссионные явления в твердых телах

- 33. Модель Зоммерфельда для металла. Теория термоэлектронной эмиссии Ричардсона. Влияние электрического поля на термоэлектронную эмиссию. Особенности термоэлектронной эмиссии полупроводников.
- 34. Автоэлекгронная эмиссия. Теория Фаулера. Автоэлектронная эмиссия. Теория Фаулера-Норгейма. Распределение электронов по энергиям. Особенности автоэлектронной эмиссии полупроводников. Автоэлектронная микроскопия. Взрывная эмиссия электронов. Эмиссия электронов из системы металл- диэлектрик- металл. Сканирующая туннельная микроскопия. Микроскоп атомных сил.
- 35. Поверхностная ионизация. Уравнение Саха-Ленгмюра. Влияние электрического поля на поверхностную ионизацию. Десорбция полем. Автоионная микроскопия.
- 36. Фотоэлектронная эмиссия. Теория Фаулера. Взаимодействие света с веществом. Особенности фотоэлектронной эмиссии с полупроводников и щелочно-галлоидных кристаллов, экситоны. Фотоэлектронная спектроскопия.
- 37. Вторично-электронная эмиссия. Механизмы взаимодействия электронов с твердым телом. Упругое и неупругое рассеяние, длина свободного пробега. Распределение вторичных электронов по энергии. Дифракция электронов. Характеристические потери энергии электронов. Электронная Оже-спектроскопия. Спектроскопия потенциалов появления.
- Ионно-электронная эмиссия, кинетическая и потенциальная. Рассеяние ионов. Эффект затенения. Вторичная ионная масс-спектрометрия.

Электронные и атомные явления на поверхности и на межфазовых границах твердых тел

 Атомная структура поверхности. Релаксация, реконструкция, их механизмы. Атомное строение поверхности полупроводников. Связь физических свойств поверхности с ее структурой.

- 40. Электронные состояния на поверхности. Поверхностные состояния Тамма и Шокли. Поверхностная зона Бриллюэна. Пространственное распределение потенциала и электронной плотности на поверхности металла, осцилляции Фриделя. Работа выхода и ее составные части.
- 41. Физическая природа и описание области пространственного заряда в полупроводниках на границах раздела. Распределение электрических зарядов в приповерхностной области полупроводников. Поверхностная емкость полупроводников. Кинетические и неравновесные явления в полупроводниках с учетом поверхности и границ раздела.
- 42. Контакт металл-полупроводник, гомопереходы, гетеропереходы. Полевые эффекты в полупроводниках и их использование для исследования поверхностных явлений.
- 43. Гетерогенные системы. Межфазная граница. Явления на границе раздела фаз твердое тело-газ. Физическая и химическая адсорбция. Межмолекулярные взаимодействия при физической адсорбции.
- 44. Моно-и полимолекулярная адсорбция. Модель адсорбции Ленгмюра. Адсорбционно-десорбционное равновесие. Теплота физической адсорбции. Зависимость теплоты адсорбции от молекулярного веса адсорбата.
- 45. Типы химической связи при хемосорбции. Энергия активации и теплота адсорбции. Диссоциативная адсорбция. Потециальные поверхности при хемосорбции. Хемосорбция на неоднородной поверхности.
- 46. Адсорбция. Теория Брунауера-Эммета-Тейлора. Электронные состояния адатома. Изменение работы выхода при адсорбции, дипольная модель, модель Лэнга. Атомная структура адсорбированного слоя. Взаимодействие адсорбированных частиц. Десорбция, поверхностная диффузия.
- 47. Понятия каталитической реакции и катализатора. Гомогенные и гетерогенные каталитические реакции. Активность и селективность катализаторов. Общие теории и модели катализа. Стадийные механизмы

и компенсация энергии разрыва связей в гетерогенном катализе. Неравновесные процессы.

- 48. Классификация фотостимулированных процессов на поверхности. Фотокаталитические процессы Фотокатализаторы. Фотокаталитические реакции в гетерогенных системах газ-твердое тело и жидкость-твердое тело.
- 49. Фотоадсорбция и фотодесорбция. Фотосорбционно активное поглощение света в гетерогенных системах. Активные центры поверхности.
- 50. Фотодеструкция твердого тела. Фотохимические реакции в гетерогенных системах. Фотостимулированное дефектообразование в твердых телах в подпороговой области энергий.
- 51. Механизмы роста пленок. Эпитаксия. Зародышеобразование. Особенности физических процессов в тонких пленках.
- 52. Методы исследования поверхности. Дифракция медленных электронов. Фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия. Сканирующая туннельная микроскопия. Электрофизические методы. Применение масс-спектрометрии в исследовании термо- и фотохимических реакции на поверхности твердого тела. Время-пролетный метод в исследовании лазерно-стимулированной десорбции. Методы УФ- и видимой оптической спектроскопии и люминесценции. ИК-спектроскопия в исследованиях поверхности твердого тела.

Физика жидких кристаллов.

- 53. Жидкокристаллическое состояние вещества. Термотропные и лиотропные жидкие кристаллы. Скалярный и тензорный параметр порядка. Жидкокристаллическое состояние в растворах жестких стержней. Теория Онзагера.
- 54. Жидкокристаллическое упорядочение в растворах цепных молекул со свободно-сочлененным и персистентным механизмом гибкости.

Жидкокристаллическое упорядочение в расплавах термотропных жидких кристаллов. Теория Майера-Заупе.

- 55. Анизотропия свойств жидких кристаллов: магнитных, оптических, диэлектрических, вязкоупругих. Связь диамагнитной и оптической анизотропии жидкого кристалла с параметром порядка. Анизотропия диэлектрической проницаемости жидких кристаллов и ее релаксация теория Майера-Мейера.
- 56. Переходы Фрёдерикса в магнитных и электрических полях. Пороговый потенциал деформации жидкого кристалла и динамика перехода.
- 57. Вращательная вязкость жидких кристаллов. Метод вращающегося магнитного поля (эксперимент Цветкова).
- 58. Фазовые переходы и предпереходные явления в жидких кристаллах. Теория Ландау-Де-Жена. Флуктуации параметра порядка при подходе к точке фазового перехода. Флуктуационные теории фазовых переходов в жидких кристаллах.

Физика жидкостей.

- 59. Макроскопическое и микроскопическое описание жидкостей. Формализм частичных функций распределения в каноническом и большом каноническом ансамблях. Цепочка уравнений ББГКИ. Флуктуационные теоремы. Уравнение Орнштейна-Цернике.
- 60. Интегральные уравнения теории жидкости (приближение Перкуса-Йевика, гиперцепное и среднесферическое приближение). Асимптотики корреляционных функций вдали и вблизи от критических точек. Термодинамическая теория возмущений. Перенормированные диаграммные разложения и современная теория систем многих частиц с дальнодействующим потенциалом: кулоновские системы, полярные системы.
- 61. Теория поверхностных явлений. Обобщенная теория ван-дер-Ваальса. Профили функций распределения в поверхностном слое вдали и вблизи

от критической точки. Капиллярные волны. Электростатика поверхностных слоев.

- 62. Кооперативные моды движения жидкостей при низких частотах. Континуальная модель. Распространение звуковых волн. Основные В уравнения движения вязко-упругой теории. Распространение мод. Экспериментальное изучение поперечных распространения поперечных мод в жидкостях по спектрам деполяризованного рассеяния света. Распространение продольных мод. Спектры Мандельштамма-Бриллюэна. Упругие модули, скорость звука в жидкостях.
- 63. Рассеяние рентгеновских лучей на жидкостях. Статический структурный фактор жидкостей. Эффективное сечение рассеяния нейтронов на макроскопических образцах. Закон рассеяния. Обсуждение эксперимента по рассеянию нейтронов.

Физика дисперсных систем

- 64. Вынужденная анизотропия во внешних электрических полях. Электрическое двойное лучепреломление газов и жидкостей, способы его наблюдения, константа Керра. Классическая и квантовая теории эффекта Керра. Эффект Фойхта и его связь с эффектом Керра.
- 65. Электрооптические эффекты в растворах макромолекул. Способы расчета стационарного ЭДЛ жесткоцепных полимеров в слабом поле. Расчет нестационарного ЭДЛ при включении поля. Расчет нестационарного ЭДЛ при выключении ЭДЛ слабом поля. В синусоидальном поле.
- 66. Электрические эффекты в коллоидных дисперсных системах. Расчет стационарных электрооптических эффектов дисперсных систем в поле произвольной величины. Влияние полидисперсности на электрооптические эффекты.

- 67. Электрооптические методы определения анизотропии поляризуемости и постоянного дипольного момента коллоидных частиц.
- 68. Основные свойства и методы получения дисперсных систем. Термодинамика пограничного слоя. Основные электрокинетические явления. Модели Гельмгольца, Гуи-исследуемых веществ. Динамический ЯМР. ЯМР-релаксация в жидкостях: основы теории, связь с молекулярной подвижностью.
- 69. Физические основы ЭПР. ЭПР радикалов и ионов металлов. СТС. Спиновый обмен. Применение ЭПР для исследования вещества в конденсированном состоянии.
- 70. Электрические и магнитные свойства кристаллов и их связь с параметрами магнитного резонанса (ЯМР, ЯКР, ЭПР). Диэлектрики, полупроводники, металлы, сверхпроводники. Пара- и пироэлектрики. Ферро-, ферри- и антиферромагнетики. Фазовые переходы и их исследование методами магнитного резонанса.
- 71. Особенности ЯМР в парамагнитных соединениях: парамагнитный сдвиг, ускорение релаксации, найтовский сдвиг. Новые возможности, возникающие в парамагнитных соединениях для анализа строения и динамики жидкостей и твердых тел. Основные представления об особенностях ЯМР в магнитоупорядоченных веществах.
- 72. Проявление электронного строения молекул в спектрах магнитного резонанса (ЯМР, ЯКР, ЭПР). Типы химической связи в молекулах. SP°гибридизация. Конформации молекул. Изомеры.
- 73. Микроструктура жидкости. Характер взаимодействия молекул В жидкости (ван Ваальсовские взаимодействия, дер дипольные взаимодействия, водородная связь). Диффузия и самодиффузия, экспериментальное определение коэффициентов диффузии в растворах методом ЯМР.

74. Ближний порядок в воде и структура льда. Растворы ионов, поверхностно активных веществ, лиотропные жидкие кристаллы. Спектры ЯМР и скорость магнитной релаксации в этих системах.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА:

- 1. В.А. Кацнельсон. Введение в физику твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1986.
- 2. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Т.1,2. М.: Мир, 1979
- 3. У. Харисон. Теория твердого тела. М.: Мир, 1972.
- 4. Г.М. Лифщиц, Л.П. Питаевский. Статистическая физика. Т.2: Теория конденсированного состояния. М.: Наука, 1978.
- 5. О. Маделунг. Теория твердого тела. М.: Наука, 1980.
- О. Маделунг. Физика твердого тела. Локализованные состояния. М.: Наука, 1980.
- 7. Л.И. Ястребов, А.А. Кацнельсон. Основы одноэлектронной теории твердого тела. М.: Наука, 1985.
- 8. В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981.
- В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1999.
- М. Пратон. Введение в физику поверхности. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2000.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ:

- П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 2000.
- 2. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
- 3. М.П. Шаскольская Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984.

- P.W. Anderson. Basic notions of condensed matter physics. London: The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. 1984
- 5. У. Харисон. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 1,2.
- 6. A.W. Adamson. Physical Chemistry of Surfaces. J. Wiley & Sons, Inc. 1997
- 7. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973.
- 8. Физическая энциклопедия. М.: Научн. Изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1998.
- Физика твердого тела. Энциклопедический словарь. Киев, Наукова думка. 1996.
- Физика твердого тела. Лабораторный практикум. М.: Высшая школа, 2001.
- 11. V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. Hoboken.: J. Wiley & S., Inc. 2003
- 12. M. Fox. Optical Properties of Solids. Oxpord.: University Press. 2001
- 13. W.A. Harrison. Elementary Electronic Structure. World Scientific. 1999
- Осадько И. С. Селективная спектроскопия одиночных молекул. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2000.
- 15. Ю. Иуханов, Оптические свойства полупроводников. М.: Наука. 1977.
- 16. Т. Андо и др. Электронные свойства двумерных систем. М.: Мир. 1985
- Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation and Applications.
 Edited by H. Bubert and H. Jenett. Wiley-VCH. 2002.

ГРАФИК САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Самостоятельная работа студентов включает в себя освоение следующего материала:

- 1. Электронные и атомные явления на поверхности и на межфазовых границах твердых тел. (4 ч.)
- 2. Эмиссионные явления в твердых телах. (4 ч.)
- 3. Физика жидких кристаллов. (4 ч.)
- 4. Физика жидкостей. (4 ч.)
- 5. Магнитный резонанс в конденсированных средах. (4 ч.)

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

Атомное строение твердых тел

1. Главной отличительной особенностью кристаллических твердых тел периодическое расположение В пространстве является ИХ атомов, образующих пространственную трехмерную кристаллическую решетку. С периодическим расположением атомов связана и естественная огранка кристаллов. Анизотропное расположение атомов в кристаллической решетке объясняет анизотропию многих физических свойств твердых тел широко используемую в технике. Тепловые свойства кристалла вытекают из анализа колебаний его кристаллической решетки. Рассмотрение движения электронов кристаллической периодическом потенциале решетки объясняет В электрические свойства кристаллов. На атомах кристаллической решетки наблюдается дифракция всех частиц, движущихся внутри кристалла или попавших в него извне: электронов, фотонов, нейтронов. Дифракцией движущихся в кристалле электронов объясняют особенности расположения энергетических уровней электронов в кристалле. Дифракция пучков электронов, фотонов, нейтронов на кристаллической решетке дает самые информативные способы изучения структуры твердых тел. И наконец, нарушения — дефекты кристаллической решетки очень сильно влияют на все физические свойства твердых тел.

В этой главе рассматриваются способы описания кристаллов с использованием понятия кристаллической решетки, физические причины образования кристаллов и особенности дифракции частиц на кристаллах, как способа их экспериментального изучения. Анализируемые и объясняемые в последующих главах различные свойства твердых тел, опираются на понятия и концепции, рассмотренные в этой главе.

В последние годы большой научный интерес вызывают аморфные вещества, которые характеризуются:

1) отсутствием зависимости свойств от направления;

2) возникновением при расколе поверхностей произвольной формы;

3) отсутствием кристаллических областей.

Аморфные (некристаллические) вещества являются изотропными, также как жидкости и газы. В аморфных веществах, как и в кристаллических соединениях расстояния между соответствующими парами атомов статически равны, значения меньше этих расстояний встречаются редко. А характеристикой аморфных значит, важной веществ, также как И кристаллических, является наличие ближнего порядка. Области ближнего порядка в аморфных веществах почти всегда соответствуют структурным полиэдрам в кристаллических материалах или находятся по отношению к ним в структурном родстве.

Существование направленного характера химических связей дает возможность предполагать наличие областей ближнего порядка в окружении любого атома (во 2-й и 3-й координационных сферах). Увеличение расстояния до размеров, превышающих области ближнего порядка, приводит к быстрому возрастанию разнообразия структурных конфигураций, вследствие изменения длины химических связей и валентных углов. Следствием частичного поворота вокруг осей вдоль линии химических связей, является изменение взаимной ориентации структурных элементов. Приведенные особенности аморфных тел, позволяют утверждать, что для аморфного состояния отсутствует дальний порядок.

Стекло – это аморфное твердое вещество, в котором отсутствует дальний порядок и периодичность в расположении атомов. К твердому телу можно применить понятие стеклообразное вещество, если оно получено из расплавов или другими способами, с образованием агрегатов в форме тонких пленок, нитей или волокон, имеющих макроскопические размеры и температурный диапазон размягчения. Свойства твердости и способность сохранить форму, характерны для стекол, также как и для кристаллических веществ.

Кристалл можно представить как периодически повторяющиеся в пространстве одинаковые элементарные структурные единицы - элементарные ячейки кристалла, состоящие из одного, в простейшем случае, или нескольких атомов каждая.

Элементарная ячейка в общем случае имеет форму косоугольного параллелепипеда. Все расположенные в ней атомы принято называть базисом элементарной ячейки кристалла. Закономерности строения элементарной ячейки и базиса, в частности степень их симметричности определяет многие свойства кристалла, в первую очередь электрические, магнитные и механические. Элементарная ячейка может содержать как один, так и несколько атомов. Так у многих металлов, например железа, хрома, меди, серебра, она состоит из одного атома. В тех случаях когда, кристалл состоит химических элементов, например, ИЗ нескольких натрия И хлора, элементарная ячейка будет содержать как минимум два атома: натрий и хлор. Широко распространены кристаллы с элементарной ячейкой, состоящей из нескольких сцепленных друг с другом молекулярных групп, например кристаллы льда или же многих магнитных материалов. Существуют кристаллы, например, белковые, элементарная ячейка которых состоит из молекул, содержащих несколько тысяч атомов.

Выбор элементарной ячейки. Описание структуры любого кристалла можно и принято проводить, охарактеризовав его элементарную ячейку. Ясно, что выбрать элементарную ячейку одного и того же кристалла можно несколькими способами (рис. 1.1). При таком выборе стремятся к наиболее простой форме ячейки, в частности к наибольшему числу прямых углов, а также к минимальности ее объема. Ячейку с наименьшим объемом принято называть примитивной элементарной ячейкой. Однако часто выбирают элементарную ячейку большего объема, но более простой формы, содержащую несколько наборов атомов, формирующих базис элементарной ячейки. На рис. 1.1 изображена кристаллическая решетка *α*-железа. Проще всего ее представить как пространство, заполненное кубиками, в углах (1) и в

центре (2) которых расположены атомы железа. Такую очень распространенную решетку принято называть объемно-центрированной кубической (ОЦК). Элементарную ячейку можно выбрать как косоугольный параллелепипед (б) с квадратным основанием. Однако за элементарную удобнее выбрать ячейку в 2 раза большего объема, но со всеми прямыми углами (а), она гораздо нагляднее, лучше отражает симметричность в расположении атомов, ее легче анализировать математически.



Рис. 1.1.

Выбор элементарной ячейки ОЦК решетки.

Выбранную элементарную ячейку характеризуют тремя векторами основных трансляций $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ совпадающими с ее тремя ребрами, сходящимися в одной точке. Две точки с радиус-векторами \vec{r} и \vec{r}^* , связанные соотношением $\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$, где $n_1 n_2 n_3$ - целые числа, описывают одну и ту же точку базиса, но в разных элементарных ячейках кристалла. В таком случае удобно подробно охарактеризовать расположение атомов базиса в пределах одной элементарной ячейки, а всю структуру кристалла получить трансляцией - "тиражированием" данной ячейки, осуществляя параллельные переносы на векторы $\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$, называемые векторами трансляций. Можно сказать, что для полного описания структуры кристалла достаточно задать: 1) пространственную решетку, получаемую путем параллельных переносов на все векторы \vec{T} одной точки и 2) базис. Пространственную решетку обычно характеризуют тремя векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, задав их длины a, b, c называемые периодами кристаллической решетки и углы α, β, γ между ними; именно эти параметры обязательно содержатся во всех справочниках по структуре веществ [2,3].

Базис принято задавать, описав положения всех атомов в одной ячейке набором радиус-векторов $\vec{r}_i = x_i \vec{a} + y_i \vec{b} + z_i \vec{c}$, числа x_i, y_i, z_i задают положения атомов в долях соответственно векторов $\vec{a}; \vec{b}; \vec{c}$.

Число атомов в базисе удобно подсчитывать, просуммировав все атомы, отсеченные гранями ячейки и оказавшиеся внутри ячейки, складывая также и "половинки", "четвертинки" и "восьмушки" попавших внутрь атомов. В случае ячейки на рис. 1.1(б) внутрь ячейки попадает 8 восьмушек "угловых" атомов, считают, что такой базис состоит из 1 атома с координатами 0;0;0. Заметим, что в кристаллографии координаты атомов не заключают в круглые скобки , поскольку, как увидим далее, круглыми скобками принято обозначать кристаллические плоскости. В случае же ОЦК решетки (см. рис. 1.1 (а)) внутрь ячейки попадает один центральный и 8 восьмушек "угловых" атомов, то есть базис состоит из двух атомов: один занимает положение 1 с координатами 0;0;0, а второй - 1/2;1/2;1/2.

Структура очень многих соединений (*CsCl*, *FeCo*, *CuZn* и многие другие) аналогична рассмотренной: положение 1 занимают атомы одного элемента, а положение 2 - другого (см. рис. 1.1 (а), отличаются они лишь длиной ребра куба, называемой периодом кубической кристаллической решетки. Такую элементарную ячейку называют структурой типа цезий хлор.

Симметрия кристаллических решеток. Кристаллические решетки большинства веществ имеют как правило несколько элементов симметрии. Существует несколько элементов симметрии. С элементом симметрии связана операция симметрии, при выполнении которой пространственная решетка переходит сама в себя. Элементом симметрии часто бывает

поворотная ось на углы $2\pi/2;2\pi/3;2\pi/4;2\pi/6$, называемая соответственно осью вращения (или поворотной осью) 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядка. Приведенные на рис. 1.1 (а) и 1.2 решетки имеет много осей вращения, например оси четвертого порядка, оси третьего порядка, второго порядка. Другими элементами симметрии являются плоскость симметрии (часто ее называют зеркальной плоскостью) и центр симметрии (часто его называют центром инверсии).



Рис. 1.2.

Некоторые элементы симметрии куба: a) 3 плоскости симметрии, перпендикулярные ребрам куба; б, в) 4 из 6 плоскостей симметрии, перпендикулярные диагонали граней куба г) 2 из 6 осей симметрии 2-го порядка, параллельные диагоналям граней куба, проходящие через середины противоположных ребер; д) 3 оси симметрии 4-го порядка, перпендикулярные граням куба и проходящие через их центры; е) 4 оси симметрии 3-го порядка, параллельные диагоналям куба, проходящие через его вершины.

Кубическая решетка (рис. 1.2) имеет три плоскости симметрии, параллельные граням, шесть диагональных плоскостей симметрии, перпендикулярных диагоналям граней, три оси четвертого порядка, шесть осей второго порядка, четыре оси третьего порядка и центр симметрии в центре куба. Существует строгая математическая теория групп, которая описывает в частности допустимые наборы операций симметрии кристаллической решетки.



Рис. 1.3а. Решетки Браве.

Типы кристаллических решеток. С помощью теории групп было показано, что все многообразие кристаллов может быть описано с помощью 14 типов кристаллических решеток (решеток Браве), изображенных на рис. 1.3. Их принято группировать в семь систем, различающихся видом элементарной ячейки: триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную и кубическую. Каждая система имеет свои соотношения между величинами a,b,cи α,β,γ , приведенными в табл. 1. Некоторые из этих решеток имеют разновидности: примитивная - P, объемноцентрированная (ОЦ) - I, гранецентрированная (ГЦ) - F и с одной парой центрированных противоположных граней - C.

1. В триклинной системе как все углы не равны друг другу так и все длины сторон не равны друг другу. Данная решетка имеет центр симметрии в центре элементарной ячейки.

2. В моноклинной системе ячейка имеет форму прямой призмы с ребрами разной длины. Ячейка может быть с центрированными основаниями прямой призмы Си примитивной Р. У такой решетки добавляются элементы

симметрии: плоскость симметрии, параллельная основанию прямой призмы, и ось вращения 2-го порядка, проходящая через середины оснований.



Рис. 1.3б. Решетки Браве.

3. В ромбической системе ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами разной длины. Ячейка имеет все 4 разновидности: *P*,*I*,*F*,*C*. У такой решетки еще больше элементов симметрии: три плоскости симметрии, параллельные граням, и три оси вращения 2-го порядка, проходящие через середины противоположных одинаковых граней.

4. В тетрагональной системе ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием. Ячейка может быть примитивной ^Ри ОЦ ^I. По сравнению с предыдущей решеткой у нее появляется ось вращения 4-го порядка и несколько плоскостей симметрии.

5. В кубической системе ячейка имеет форму куба. Ячейка может быть с центрированными гранями куба (ГЦК - гранецентрированный куб) или центром (ОЦК - объемноцентрированный куб). Это самая симметричная решетка, элементы симметрии которой мы рассматривали выше (см. рис. 1.2).

6. В гексагональной системе ячейка имеет форму прямой призмы с ромбом в основании, причем угол в ромбе равен 60 градусам. Часто

рассматривают утроенную ячейку (см. рис. 1.4), имеющую вид правильной шестигранной призмы с осью симметрии шестого порядка (отсюда и ее название).

7. В тригональной системе ячейку принято выбирать в виде ромбоэдра, все грани которого - одинаковые ромбы с углом при вершине $\neq 90^{\circ}$. Заметим, что в случае ОЦК и ГЦК решеток можно выбрать элементарную тригональную ячейку с объемом в 2 и 4 раза меньшим, чем выбранная кубическая.



Рис. 1.4а.

Элементарные ячейки гексагональной решетки.



Рис. 1.4б.

Варианты расположения атомов в плотноупакованных структурах (б).

Все другие "типы" решеток которые, казалось бы должны существовать, например изображенная на рис. 1.1 решетка "б" с квадратом в основании, могут быть сведены выбором других векторов $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ к одному из указанных выше типов.

Симметрия решетки определяет анизотропию (различные значения по различным направлениям) физических свойств. Анизотропия некоторых

физических свойств может быть предсказана по виду элементарной ячейки. Например ДЛЯ ромбической, моноклинной И триклинной решеток, малым обладающих сравнительно числом элементов симметрии, наблюдается анизотропия многих характеристик, рассмотренных в главах 3-5, например относительной электрической проницаемости, коэффициента теплопроводности. Эти характеристики веществ обычно описывают матрицами второго порядка. В случае симметричной кубической решетки эти величины могут превратиться в скалярные; в случае тетрагональной или гексагональной решетки свойства кристалла могут оказаться одинаковыми в плоскости перпендикулярной ребру с. Достаточно подробно связь симметрии кристаллической решетки с симметричностью тензоров, описывающих физические свойства, рассматривается различные В литературе ПО кристаллографии, например.

Ячейка Вигнера-Зейца. Существует способ выбора элементарной ячейки, называемой ячейкой Вигнера-Зейца, используемой в последующих главах для анализа движения частиц в кристалле. Для выбора ячейки выделяют приближенную" область пространства "более к данному узлу кристаллической решетки, чем к другим. Для этого соединяют выбранный узел с одним из ближайших (или иногда также и следующими за ближайшими) его соседей отрезком, находят его середину и через нее проводят перпендикулярную данному отрезку плоскость, делящую пространство на два полупространства. Выделяют полупространство, содержащее выбранный узел. Такую операцию повторяют со всеми соседями выбранного узла. Пересечение всех выделенных полупространств и даст ячейку Вигнера-Зейца. Можно легко показать, например, что в случае примитивных кубической, тетрагональной и ромбической решеток ячейка Вигнера-Зейца по форме и размерам совпадает с элементарной ячейкой, а ее центр совпадает с узлом решетки. В случае ОЦК и ГЦК решеток ячейка Вигнера-Зейца имеет более сложную форму.

Направление в кристаллической решетке. Направление в кристаллической решетке задают координатами их направляющего вектора в базисных векторах $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, обычно их заключают в квадратные скобки. При этом знак минуса в случае отрицательности координаты изображают над числом. Наиболее важные направления задаются как правило целыми числами. На рис. 1.2 направление [100] параллельно ребру куба, направление [111] параллельно пространственной диагонали куба, а направления [110] и [110]. диагоналям его нижнего основания. Некоторые направления в силу симметричности решетки, например кубической, физически равноценны, например [110], [101], [011] и [110]. Для описания такого семейства направлений используют треугольные скобки <110 >.

Кристаллографические плоскости. В кристалле большое значение имеют особые кристаллографические плоскости, проходящие через узлы кристаллической решетки. Именно кристаллографические плоскости, на которых расположено большое количество узлов кристаллической решетки, важны как для предсказания огранки кристалла, так и при рассмотрении движения частиц в нем.

Кристаллографические плоскости принято описывать индексами Миллера - набором трех целых чисел, заключенных в круглые скобки (*hkl*). Знак минус отрицательного индекса принято ставить над ним. Эти индексы имеют простой геометрический смысл. Если вдоль трех координатных осей, заданных векторами $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$, отложить соответственно отрезки с длинами a/h, b/k, c/l (см. рис. 1.5), то получившиеся три точки однозначно зададут проходящую через них плоскость (*hkl*). На рис. 1.6 показаны плоскости (**100**), (**200**), (**ī**10), (**110**), (**111**). Заметим, что параллельно изображенной на рис. 1.5 плоскости можно провести много параллельных плоскостей проходящих через узлы кристаллической решетки, откладывая по осям

отрезки с длинами na / h, nb / k, nc / l (n- целое число) расстояние между такими ближайшими плоскостями называется межплоскостным расстоянием d_{m} системы плоскостей (hkl). Величину d_{m} удобно вычислять как расстояние от точки (000) до ближайшей к ней плоскости (hkl) (см. рис. 1.5). В кристаллах с кубической ячейкой индексы Миллера плоскости совпадают с координатами направления вектора нормали к ней, в случае других ячеек это как правило не так.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся структуры.

Гранецентрированная кубическая решетка характеризуется ячейкой изображенной на рис. 1.7. Узлы расположены по углам куба и по центрам его граней. Всего в ячейке получается 4 узла (8 восьмушек и 6 половинок). Видно, что каждый атом в ней имеет 12 ближайших соседей на расстоянии $a / \sqrt{2}$.



Рис. 1.5.

Геометрический смысл индексов Миллера плоскости в кристалле.

Такую решетку имеют многие металлы (железо, кобальт, медь и многие другие), их атомы расположены в узлах рассмотренной решетки. Заметим, что, строго говоря, базис ГЦК решетки Браве (рис. 1.3) состоит из одного атома, хотя чаще выбирают ячейку в виде куба, как это сделано выше, и рассматривают базис из 4 атомов. Как увидим ниже, многие структуры как бы состоят из нескольких смещенных относительно друг друга ГЦК решеток.


Рис. 1.6.

Некоторые кристаллографические плоскости кубической решетки.



Рис. 1.7. Элементарная ячейка ГЦК решетки.

Структура типа MaCl. (рис. 1.8) может быть представлена как решетка ГЦК с атомами натрия по узлам и атомами хлора, смещенными относительно них на 1/2 пространственной диагонали. Базисом ГЦК решетки Браве в таком случае будут два атома: натрия с координатами 0;0;0 и хлора с координатами 1/2;1/2;1/2. Чаще за элементарную ячейку берут куб с базисом из 8 атомов, содержащий 4 атома натрия и 4 атома хлора с координатами:

M*a*: 0 0 0; 1/2 1/2 0; 1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2;

Cl: 0 0 1/2; 0 1/2 0; 1/2 0 0; 1/2 1/2 1/2.

Такую структуру, имеют многие кристаллы (*KCl*, *KBr*, *PbS*, *MgO* и др.), отличающиеся лишь периодом решетки *a*.



Рис. 1.8. Элементарная ячейка NaCl

Структура алмаза (рис. 1.9) может быть представлена как решетка ГЦК с атомами по узлам и смещенными относительно них на 1/4 пространственной диагонали. Базисом такой ГЦК решетки Браве будут два атома: с координатами 0;0;0 и 1/4;1/4;1/4. Часто за элементарную ячейку алмаза выбирают куб с базисом из 8 атомов с координатами:

для четырех атомов несмещенной ГЦК решетки:

0 0 0; 0 1/2 1/2; 1/2 0 1/2; 1/2 1/2 0

для четырех атомов смещенной ГЦК решетки:

1/4 1/4 1/4; 1/4 3/4 3/4; 3/4 1/4 3/4; 3/4 3/4 1/4.

Можно показать, что каждый атом углерода окружен четырьмя ближайшими соседями на расстоянии 1/4 длины пространственной диагонали, расположенными относительно него как углы правильного тетраэдра относительно его центра (см. задачу 1.2), с ними он соединен ковалентными связями, образующими равные углы друг с другом (см. след. раздел). Помимо углерода (алмаза) такую структуру имеют четырехвалентные полупроводники кремний и германий.



Рис. 1.9.

Элементарная ячейка алмаза (и светлые и темные шарики - атомы углерода) и сульфида цинка (темные шарики - атомы серы, светлые шарики - атомы цинка).

Структура типа сульфида цинка (кубическая модификация) получается из описанной выше структуры алмаза если атомы цинка поместить в "несмещенную решетку", а атомы серы - в "смещенную". В такой структуре каждый атом одного сорта (серы, например) находится рядом с четырьмя ближайшими соседями - атомами другого сорта (атомы цинка), с которыми он соединен ковалентными связями, образующими равные углы друг с другом.

Гексагональная структура изображена на рис. 1.4. Удобно изображать три элементарные ячейки, тогда структура напоминает слоистые пчелиные соты. Многие вещества обладают такой структурой, в которой группы атомов образуют в пространстве правильные шестиугольники. Часто встречается разновидность этой структуры: гексагональная с плотной упаковкой (ГПУ). Ее можно представить слоями (см. рис.1.4 б): первый слой (А) - атомы-шары, расположенные плотно шестигранниками по узлам нижней плоскости. Атомы второго слоя (В) располагаются по центрам трех "ячеек" в "ямках" между атомами нижнего слоя, касаясь ИХ. Атомы третьего слоя располагаются как на рис. 1.4 над атомами первого слоя и в ямках между

атомами второго слоя. Наблюдается периодичность укладки слоев в направлении вектора \vec{c} с периодом c: *ABABABAB*...В итоге получается плотноупакованная структура шаров, в которой у каждого шара имеется по 12 ближайших соседей на расстоянии равном двум радиусам шаров. Можно вычислить, что в такой структуре отношение $c/a = (8/3)^{\nu_2} = 1,633$. Многие металлы имеют такую структуру, правда с несколько отличающимся отношением c/a, равным, к примеру 1,622 для *Co*, 1623 для *Mg*, 1,586 для *Ti*.

Заметим, что существует еще один способ укладки шаров: два первых слоя укладываются как и прежде, а третий (C)укладывают в другие ямки, так, что атомы третьего слоя окажутся в местах, отмеченных на рис. 1.4 крестиками. Четвертый слой укладывают как первый, пятый как второй и так далее. Наблюдается периодичность укладки слоев в направлении вектора $^{\vec{C}}$ с периодом $^{C3/2}$: *АВСАВСАВС*...Получается еще один способ плотной укладки шаров с числом ближайших соседей равным 12. Можно показать, что такая структура соответствует рассмотренной выше ГЦК решетке (см. рис. 1.7), направление [111] которой совпадает с направлением вектора $^{\vec{C}}$ на рис. 1.4.

Рассмотренные ГПУ и ГЦК структуры очень похожи, отличаются они лишь чередованием слоев плотноупакованных атомов, энергии их образования должны быть почти одинаковыми. Поэтому многие металлы имеют при слегка меняющихся условиях (например, при разных температурах) ГПУ и ГЦК решетки. Например, неодим имеет при низких температурах решетку ГЦК, а при высоких - ГПУ.

Некоторые металлы и сплавы имеют дефекты упаковки рассмотренных выше слоев атомов (см. рис. 1.4), когда слои укладываются с нарушением их порядка, например *ABCABAABC*...В результате решетку нельзя строго говоря считать ни как ГПУ, ни как ГЦК.

Многие вещества имеют при разных условиях (например, температуре, давлении) разные кристаллические решетки. Так железо при комнатной температуре имеет решетку ОЦК, при температурах 910-1400 °C - ГЦК, а при еще более высоких температурах - опять ОЦК. Часто две решетки сосуществуют в одном куске вещества: одна как равновесная, а другая - как метастабильная, не успевшая переформироваться в равновесную. Такая ситуация наблюдается, например, в сталях (сплавах Fe-C) после их закалки: выдержке при температуре существования ГЦК решетки и быстрого охлаждения до комнатной температуры, когда стабильной оказывается ОЦК решетка. После закалки получается сложная система областей вещества с ОЦК и ГЦК решетками. Форма и расположение этих областей вещества с разными решетками определяет многие свойства материала.

Несмотря на большой прогресс в развитии техники, к настоящему времени не создано достаточно надежных и эффективных приборов, позволяющих непосредственно наблюдать расположение отдельных атомов в кристаллической решетке или В молекулах. Самые совершенные электронные микроскопы позволяют наблюдать только очень крупные атомы, например урана или золота, расположенные вблизи более мелких. Наиболее распространенные электронные микроскопы позволяют наблюдать неоднородности с размерами в несколько атомов. Ионные микроскопы (проекторы) хотя и позволяют наблюдать расположение отдельных крупных атомов, но очень сложны в использовании. Точное определение расстояний между атомами или кристаллическими плоскостями этим методом крайне затруднительно.

Сегодня эффективным самым методом изучения взаимного дифракция расположения атомов является микрочастиц: фотонов, электронов, нейтронов. Именно этими методами в основном получены данные о структуре кристаллов и молекул, помещенные в справочники. При исследовании кристалла дифракционными методами на кристалл направляют почти параллельный пучок частиц, изучают распределение интенсивности

дифракции этих частиц по разным направлениям (а иногда и при различных ориентировках кристалла), а затем по дифракционной картине делают выводы о типе элементарной ячейки кристалла и строении его базиса. Эти методы позволяют определять периоды кристаллической решетки с точностью до 4-5 знака и определять с точностью до 2-3 знака расположение атомов в базисе.

Для наблюдения дифракции необходимо, чтобы длина волны де-Бройля дифрагирующих частиц была меньше периодов кристаллической решетки. Этому условию удовлетворяют фотоны при энергии Е = 5-20 кэВ (рентгеновское и гамма- излучение), электроны при Е = 10-100 эВ, и нейтроны при E = 0,01- 0,1 эВ (тепловые нейтроны с энергией порядка kT). Именно эти три частицы наиболее часто используются в дифракционных Наиболее просто осуществима дифракция исследованиях кристаллов. фотонов (рентгеновское излучение, гамма излучение), поэтому ИХ используют чаще, чем дифракцию электронов, для наблюдения которой необходим высокий вакуум, или дифракцию нейтронов, для которой в источника нейтронов нужен громоздкий ядерный реактор. качестве Дифракция нейтронов и электронов очень похожа на дифракцию фотонов, поэтому в данной главе мы подробно рассмотрим применение дифракции фотонов для изучения структуры кристаллической решетки. Эти результаты будут пригодны и для анализа дифракции нейтронов и электронов в кристалле, особенности которой будут отмечены в конце параграфа.

Кристаллическая решетка играет роль трехмерной дифракционной решетки для фотонов, электронов, нейтронов и других частиц движущихся в кристалле. Закономерности дифракции фотонов - электромагнитных волн на кристалле как трехмерной решетке можно рассчитать по следущей схеме: сначала рассчитывали картину от бесконечно узких щелей, а затем учитывали конечность их ширины. Получалась картина из серии наиболее ярких максимумов, интенсивность которых задавалась характером распределения интенсивности в пределах одной щели.

Рассчитаем интенсивность дифракции электромагнитного излучения (фотонов) на кристаллической решетке, имеющей примитивную элементарную ячейку в виде косоугольного параллелепипеда с векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Пусть вдоль векторов $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ решетка имеет соответственно по N, M, Pузлов (см. рис. 1.13).



Рис. 1.13.

Рассеяние электромагнитных волн узлами кристаллической решетки.

Пусть на такую решетку падает волна с волновым вектором k_0 , и частотой ω_0 , а рассеянная волна имеет волновой вектор \vec{k}_1 Рассмотрим случай, когда не происходит изменения частоты у рассеянного излучения: $\omega_0 = \omega_1 = \omega$, а значит (так как $\omega = kc$) и $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = k$. Вектор напряженности электрического поля $\vec{E}_0(\vec{r},t)_B$ падающей волне в точке $\vec{r} = (0;0;0)$ пусть задается как

$$\vec{E}_0(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \cdot \exp(i\,\,\alpha t). \tag{1.4}$$

В рассеянной волне вклад в вектор \vec{E} от узла решетки 0, 0, 0 имеет вид:

$$\vec{E}_{0,0,0}(\vec{r},t) = Const \cdot \vec{E}_0 \cdot \exp(i\omega t) \cdot \exp(-i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r}))/|r|.$$
(1.5)

Волна, рассеянная на узле с номерами ^{*n*;*m*;*p*} пройдет другое расстояние, чем волна, рассеянная на узле с номерами 0; 0; 0 (рис. 1.13). Учтем малость размеров кристалла, то есть модуля $|\vec{r}(n;m;p)|$ по сравнению с

 $|\vec{r}|$. Тогда $|\vec{r} - \vec{r}(n; m; p)| \approx |\vec{r}|$. Пренебрежем также поглощением волн в кристалле. Будем считать показатель преломления для рентгеновских лучей равным 1, что выполняется с большой точностью. Оптическую разность хода между лучами, рассеянными в точках $\vec{r}(n; m; p)_{\rm H}$ $\vec{r}(0; 0; 0)$, тогда можно вычислить по формуле:

$$\Delta_{smm} = \left| \vec{r}(n;m;p) \right| \cdot \cos(\vec{k}_0;\vec{r}(n;m;p)) - \left| \vec{r}(n;m;p) \right| \cdot \cos(\vec{k}_1;\vec{r}(n;m;p)).$$
(1.6)

Разность фаз окажется равной:

$$\Delta \varphi = \Delta_{and} \cdot (2\pi / \lambda) = (\vec{k}_0 \cdot \vec{r} (n; m; p)) - (\vec{k}_1 \cdot \vec{r} (n; m; p)).$$
(1.7)

Вклад в вектор \vec{E} от узла с номерами m, m, p примет вид:

$$\vec{E}_{n;m;p}(\vec{r},t) = \vec{E}_{0;0;0}(\vec{r},t) \cdot \exp(-i\Delta \varphi) = = \vec{E}_{0;0;0}(\vec{r},t) \cdot \exp\{i[(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}(n;m;p)) - (\vec{k}_1 \cdot \vec{r}(n;m;p))]\} =$$
(1.8)
$$= \vec{E}_{0;0;0}(\vec{r},t) \cdot \exp\{i[(\vec{G} \cdot \vec{r}(n;m;p))]\},$$

где $\vec{G} = \vec{k_1} - \vec{k_0}$ - вектор рассеяния, имеющий важное значение в теории дифракции, показывающий, насколько изменился волновой вектор волны в результате рассеяния.

Вклад в амплитуду вектора 💆 от всех узлов решетки примет вид:

$$\vec{E}(\vec{r},t) = const \cdot \vec{E}_0(\vec{r},t) \cdot \exp\{i[\alpha t - (\vec{k}_0 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}]\} \times \\ \times (1/|\vec{r}|) \cdot \sum_{n\neq n, y} \exp\{i(\vec{G} \cdot \vec{r}(n;m;p))\}.$$
(1.9)

Суммирование в этой формуле ведется по всем узлам решетки.

Учитывая, что
$$\vec{r}(n,m,p) = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$$
, и, обозначив
 $\vec{E}_1 = const \cdot \vec{E}_0(\vec{r},t) \cdot \exp\{i[ot - (\vec{k}_0 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}\,]\} \cdot (1/|\vec{r}|)$, получим:
 $\vec{E} = \vec{E}_1 \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{p=0}^{p-1} \exp(i\vec{G}(n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c})) =$
 $= \vec{E}_1 \sum_{n=0}^{N-1} \exp(i\vec{G}\vec{a}n) \sum_{m=0}^{M-1} \exp(i\vec{G}\vec{b}m) \sum_{p=0}^{p-1} \exp(i\vec{G}\vec{c}p).$
(1.10)

Выражение для \vec{E} представляет произведение трех сумм, первая из которых - сумма первых Nчленов геометрической прогресси с первым членом 1 и знаменателем $\exp(i\vec{a}\vec{G})$. Она равна:

$$\sum_{n=0}^{N-1} \exp(i\vec{G}\vec{a}n) = \frac{1 - \exp(i\vec{G}\vec{a}N)}{1 - \exp(i\vec{G}\vec{a})}.$$
 (1.11)

Аналогичные выражения можно получить и для двух других сумм. Интенсивность I равная произведению \vec{E} на комплексно сопряженную с ней величину \vec{E} после преобразований примет вид:

$$I = \vec{E}\vec{E}' = \frac{\sin^2((\vec{a}\vec{G}N)/2)}{\sin^2((\vec{a}\vec{G})/2)} \frac{\sin^2((\vec{b}\vec{G}M)/2)}{\sin^2((\vec{b}\vec{G})/2)} \frac{\sin^2((\vec{c}\vec{G}P)/2)}{\sin^2((\vec{c}\vec{G})/2)}.$$
 (1.12)

I максимальна и равна (*MMP*)², если одновременно выполняются соотношения:

$$(\vec{G}\vec{a})/2 = \pi H; \quad (\vec{G}\vec{b})/2 = \pi H; \quad (\vec{G}\vec{c})/2 = \pi H;$$
 (1.13)

где H; K; L- целые числа. Также интенсивность заметно отличается от нуля при условии, что величины $(\vec{G}\vec{a})/2; (\vec{G}\vec{b})/2; (\vec{G}\vec{c})/2_{\text{отличаются от}}$ целых чисел не более чем на $\pi/N; \pi/M; \pi/P_{\text{соответственно}}$.

Соотношения (1.13) очень неудобны для анализа, между тем им можно придать очень наглядный, геометрический смысл. Для этого необходимо рассмотреть понятие обратной решетки.

Обратная решетка. Векторы основных трансляций $\vec{A}; \vec{B}; \vec{C}$ обратной решетки определяются так:

$$\vec{A} = 2\pi [\vec{b} \times \vec{c}] / (\vec{a} [\vec{b} \times \vec{c}]);$$

$$\vec{B} = 2\pi [\vec{c} \times \vec{a}] / (\vec{a} [\vec{b} \times \vec{c}]);$$

$$\vec{C} = 2\pi [\vec{a} \times \vec{b}] / (\vec{a} [\vec{b} \times \vec{c}]).$$
(1.14)

Можно проверить, что выполняются соотношения:

$$(\vec{A} \cdot \vec{a}) = 2\pi; (\vec{B} \cdot \vec{a}) = 0; \quad (\vec{C} \cdot \vec{a}) = 0;$$

$$(\vec{A} \cdot \vec{b}) = 0; \quad (\vec{B} \cdot \vec{b}) = 2\pi; (\vec{C} \cdot \vec{b}) = 0;$$

$$(\vec{A} \cdot \vec{c}) = 0; \quad (\vec{B} \cdot \vec{c}) = 0; \quad (\vec{C} \cdot \vec{c}) = 2\pi.$$
(1.15)

Можно показать (см. задачу 1.4), что вектор \vec{A} перпендикулярен векторам \vec{c} и \vec{b} , а модуль вектора \vec{A} равен $2\pi/d$, где d - межплоскостное расстояние для кристаллографических плоскостей, построенных на векторах \vec{c} и \vec{b} . Аналогичные соотношения справедливы для \vec{B} и \vec{C} .

Примечание. Заметим, что определенные выше векторы обратной решетки соответствуют векторам определяемого в аналитической геометрии взаимного базиса, но их длина в 2π раз больше. Отметим также, что векторы обратной решетки определены у нас как во многих учебниках по теории твердого тела, что обеспечивает удобство при рассмотрении движения частиц в кристалле. В учебниках по теории дифракции их определяют в точности как векторы взаимного базиса в геометрии, что позволяет исключить в во многих соотношениях теории дифракции множители 2π .

Как и в случае кристаллической решетки концы векторов всевозможных трансляций $\vec{T} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$, построенных на трех векторах обратной решетки, образуют также пространственную решетку, называемую обратной решеткой.

Обратную решетку можно анализировать также как и кристаллическую решетку, рассматривать в ней узлы *hkl*, векторы с координатами *hkl*, важные направления, плоскости, координаты точек и т.д. Можно показать (см. задачу 1.5), что вектор обратной решетки с координатами *hkl*, перпендикулярен плоскости кристаллической решетки с индексами Мюллера *hkl*, а его длина равна $2\pi/d$, где *d* - межплоскостное расстояние для этой системы плоскостей.

Найдем обратную решетку для кристалла с ромбической элементарной ячейкой. По формулам (1.14, 1.15), учитывая, что углы между векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ - прямые, получаем:

$$\vec{A} = 2\pi\vec{a} / |a|^2; \ \vec{B} = 2\pi\vec{b} / |b|^2; \ \vec{C} = 2\pi\vec{c} / |c|^2.$$
(1.16)

Видно, что самой длинной стороне ромбической ячейки будет соответствовать самая короткая сторона ячейки в обратной решетке. Аналогично можно получить, что в случае примитивной кубической решетки ячейкой обратной решетки будет куб со сторонами параллельными исходной решетке и равными 1/a.

Можно показать (см. задачи 1.6, 1.7), что векторы $\vec{A}; \vec{B}; \vec{C}$ обратной решетки в случае тетрагональной или гексагональной решетки образуют в обратном пространстве также соответственно тетрагональную или гексагональную ячейку, но с другим соотношением сторон C и \vec{a} . Найти векторы $\vec{A}; \vec{B}; \vec{C}$ обратной решетки в случае триклинной или моноклинной ячейки столь простым образом не удается, приходится вычислять их по формулам (1.14).

Вернемся к поиску векторов \bar{G} , удовлетворяющих условию дифракции (1.13). Теперь им можно придать наглядный геометрический смысл. Пусть вектор \bar{G} разложен по \vec{A} ; \vec{B} ; \vec{C} :

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}.$$
 (1.17)

Тогда, подставляя (1.17) в (1.13) и учитывая соотношения (1.15), получаем условия максимумов дифракции: h = H, k = K, l = L, где H; K; Lцелые числа

Видно, что наблюдается максимум дифракции, если числа h;k;lцелые, то есть, если вектор \vec{G} совпадает с одним из векторов \vec{T} трансляций обратной решетки.

Можно сказать, что обратная решетка отображает дифракционную картину от трехмерной решетки. Как отмечалось в курсе оптики, дифракционная картина Фраунгофера является отображением Фурье-образа одно или двумерного распределения интенсивности излучения. Аналогично, трехмерная обратная решетка является Фурье-образом бесконечно большого кристалла, такая же решетка с узлами конечных "размеров" - Фурье-образ конечного кристалла, "размер" ее узлов (то есть областей, где интенсивность дифракции в соответствии с формулами (1.12) заметно отличается от нуля) обратно пропорционален длине кристалла вдоль соответствующего направления. Вид дифракционной картины можно предсказывать, вычислив преобразование Фурье от кристаллической решетки или, как мы увидим в дальнейшем, от распределения электронной плотности в кристалле.

Обратная решетка жестко связана с кристаллической решеткой кристалла, при повороте кристалла вместе с ним поворачивается и обратная решетка. Для наблюдения дифракции кристалл поворачивают так, чтобы вектор рассеяния совпал бы с одним из узлов обратной решетки. Предсказать и наглядно изобразить это можно с помощью *построения Эвальда*.

Построение Эвальда. Для предсказания углов поворота кристалла и направления дифрагированных лучей очень удобно пользоваться *построением Эвальда* (рис. 1.14).



Рис. 1.14.

Построение Эвальда.

Отложим волновой вектор k_0 падающей на кристалл волны, так что его конец совпадет с узлом 0 0 0 обратной решетки. Поскольку частота и

скорость рассеянной и падающей волны совпадают, вектор рассеянной волны \bar{k}_1 будет иметь ту же длину, что и \bar{k}_a , но неопределенное направление, тогда его удобно изобразить в виде сферы (сферы Эвальда) с центром в начале вектора \vec{k}_0 . Начало и конец вектора рассеяния тогда будет соответственно концом вектора \vec{k}_0 и концом вектора \vec{k}_1 . Теперь надо узнать, совпадет ли один из возможных векторов \tilde{G} с одним из узлов обратной решетки. Для этого следует совместить начальный узел обратной решетки с началом вектора рассеяния \vec{G} (эта же точка - конец вектора k_0) и посмотреть, попал ли один из узлов на сферу Эвальда. Ясно, что вероятность попадания одного из точечных узлов на сферу практически равна нулю, чтобы такое попадание имело место, необходимо повернуть кристалл и связанную с ним обратную решетку. Теперь уже с помощью геометрии можно вычислить необходимые углы поворота обратной решетки (и кристалла), а затем определить, под быть расположен какими углами должен детектор излучения, *k*₁. Современные приборы для регистрирующий волны с вектором наблюдения дифракции - дифрактометры, снабженные ЭВМ, позволяют в автоматическом режиме, по формулам, описывающим повороты обратной решетки, вычислять нужные углы поворота кристалла и детектора излучения для заранее сориентированного кристалла, а затем поворачивать кристалл и детектор.

На рис. 1.14 видно, что между длинами векторов \vec{k}_0 и \vec{G} существует связь:

$$\left|\vec{G}\right| = \left|\vec{k}_0\right| \cdot 2\sin(\Theta) \tag{1.18}$$

где Θ - известный [1,9,10] угол скольжения рентгеновских лучей. Учитывая, что $|\vec{G}| = 2\pi / d_{_{MS}}$ (, а $|\vec{k}_0| = 2\pi / \lambda$ получаем известное уравнение Вульфа-Брегга: $2d_{m}\sin(\Theta) = \lambda$. В этом уравнении d_{m} содержит порядок отражения n, так как h;k;l, кратные одному числу, например 2; 3; 4;... учитывают порядок отражения n[1].

Обратная решетка поликристалла. Поликристаллический материал, как отмечалось в разд 1.1, состоит из очень большого числа произвольно ориентированных маленьких кристаллических зерен. Каждому такому зерну будет соответствовать своя обратная решетка. Обратные решетки, отвечающие разным зернам, будут иметь одинаковые периоды и идентичное расположение узлов, но будут произвольным образом ориентированы относительно узла 000 обратной решетки. В таком случае узлу *hkl* обратной решетки будет соответствовать большое количество узлов (по числу кристаллических зерен), расположенных по поверхности сферы радиуса $T_{\rm MI}$ в обратном пространстве. В случае идеального поликристалла, содержащего бесконечное число случайно ориентированных зерен можно считать что узел обратной решетки превратится в сферу. Набору же всех узлов обратной решетки будет соответствовать набор таких сфер со значениями радиусов *Т*_м, образующих последовательность в соответствии со значениями межплоскостных расстояний кристалла. На построении Эвальда (см. рис. 1.14) в таком случае сфера Эвальда будет пересекать набор сфер по некоторым окружностям. Тогда очевидно, что дифракция от такого поликристалла окажется возможной при любой ориентации поликристалла и при любой длине волны излучения. Для наблюдения дифракции от образца необходимо поликристаллического использовать излучение. Подробно монохроматическое методики исследования поликристаллических образцов изложены в литературе по рентгеновским методам исследования.

$$\left|\vec{G}\right| = \left|\vec{k}_{0}\right| \cdot 2 \cdot \cos(\vec{G}\vec{k}_{0}) \quad unu \quad \left|\vec{G}\right|^{2} = 2 \cdot (\vec{G}\vec{k}_{0}).$$
(1.20)

Последнее есть уравнение (относительно \vec{k}_0) для плоскости перпендикулярной вектору \vec{G} и отстоящей от начала координат на расстоянии $|\vec{G}|/2$. Оно же описывает возможные координаты вектора \vec{k}_0 , удовлетворяющие условию дифракции. Тогда множество концов векторов \vec{k}_0 , отвечающих условию дифракции, лежит на плоскостях, проходящих через середины всех векторов обратной решетки и перпендикулярных им. Именно таким способом строилась нами граница элементарной ячейки Вигнера-Зейтца в предыдущем разделе. Ячейку Вигнера-Зейтца, построенную в обратном пространстве, принято называть *первой зоной Бриллюэна*. Она обладает важным свойством: волны и частицы, волновой вектор которых находится на ее границе, удовлетворяют условию дифракции. Зоны Бриллюэна играют важную роль при рассмотрении движения электронов, фононов и других частиц в кристалле и при анализе энергетических зон в кристаллах (см. главы 3-5).

Структурный фактор базиса. До сих пор мы рассматривали дифракцию на кристаллической решетке, считая каждый ее узел одним точечным рассеивающим центром. С каждым таким центром обычно связаны несколько идентично расположенных атомов, называемых базисом кристаллической решетки. Волны, рассеянные на разных атомах базиса будут складываться с разными фазами в зависимости от положения атома. Схема учета вкладов в амплитуду вектора $\vec{E}_0(\vec{r},t)$ дифрагированного луча такая же как и при расчете дифракционной картины трехмерного кристалла, только суммирование надо будет проводить по всем атомам базиса, а не узлам кристаллической решетки.

Пусть базис содержит несколько атомов. Обозначим за ^{*j*} номер одного из них, а через $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$ - его радиус вектор относительно начала элементарной ячейки, содержащей этот атом, а через f_j - вклад этого атома в амплитуду \vec{E} вектора $\vec{E}_0(\vec{r},t)$ рассеянной волны. Тогда вклад в амплитуду \vec{E} для дифракции, отвечающей вектору рассеяния $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$, будет содержать фазовый множитель $\exp(i\vec{r}_j\vec{G})$ и будет пропорционален f_j :

$$E_j = f_j \cdot \exp(i\vec{r}_j \vec{G})$$
(1.21)

Вклад от всех атомов базиса тогда выражается суммой по индексу J

:

$$F(hkl) = \sum_{j} E_{j} = \sum_{j} f_{j} \cdot \exp(i\vec{r}_{j}\vec{G})$$
(1.22)

Учитывая, что $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}_{\rm H}$ $\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$, а также соотношения (1.15) получаем:

$$F(hkl) = \sum_{i} f_{i} \exp(2\pi i (hx_{i} + ky_{i} + lz_{i}))$$
(1.23)

Величину F(hkl) принято называть структурным фактором базиса данного кристалла или же структурным фактором элементарной ячейки вещества. Эта величина будет определять относительную амплитуду дифракционных максимумов, даваемых трехмерной кристаллической решеткой. Для данного кристалла F(hkl) зависит от вектора рассеяния. она может оказаться равной нулю для некоторого узла обратной решетки. В дифрагированные таком случае волны, разными атомами базиса. складываются, давая суммарную нулевую амплитуду, то есть погасят друг друга. При этом сама кристаллическая решетка, состоящая из "точечных узлов" могла бы обеспечить сильную дифракцию (если вектор рассеяния совпадет с одним из узлов ее обратной решетки).

Вычислим структурный фактор ОЦК решетки. Если за элементарную ячейку принять куб (см. рис. 1.1), то базис будет состоять из

двух атомов с координатами ^{0;0;0}и 1/2; 1/2; 1/2, и структурный фактор для узла с индексами *hkl* обратной решетки, вычисленный по формуле (1.23), окажется равным:

$$F(hkl) = f\{1 + \exp[i\pi(h+k+l)]\}.$$
(1.24)

Видно, что F(hkl) равен нулю, если сумма индексов - нечетная и равен 2, если сумма индексов четная. Если теперь в обратной решетке отметить кружочками узлы с ненулевым структурным фактором, то кружочки расположатся в обратном пространстве как узлы ГЦК решетки (рис. 1.15).



Рис. 1.15.

Расположение узлов обратной решетки для ОЦК решетки и структур типа CsCl

Для узлов, отмеченных светлыми кружочками на рис. 1.15, дифракции не наблюдается, так как волны, рассеянные атомами расположенными в центре кубической ячейки, будут в противофазе с волнами, рассеянными атомами расположенными в углах ячейки. Это просто объяснить с помощью рис. 1.16. На нем изображена плоскость (100) ОЦК ячейки, обозначенная как А. Видно, что параллельно ей можно провести плоскость (200), обозначенную как В, на которой будет расположено столько же атомов. Получается, что плоскости аналогичные (100) расположены как бы в два раза "гуще". Волны отраженные от плоскостей типа А при отсутствии вложенных плоскостей В усиливают друг друга, но появление плоскостей В приведет к появлению отраженной от них волны той же

амплитуды, но сдвинутой по фазе на ^{*π*}относительно волн отраженных от плоскости А. Сумма же вкладов в амплитуду дифрагированной волны от плоскостей А и В окажется равной нулю. На рентгенограммах ОЦК решетки наблюдаются отражения от плоскостей типа (110), (200), (112), (220), (130), (222) и других с четной суммой индексов. Отсутствие на рентгенограммах отражений с нечетной суммой индексов - признак ОЦК решетки.



Рис. 1.16.

Отражение волн плоскостью (100) ОЦК решетки.

Рассмотрим теперь структуру типа цезий хлор (рис. 1.1), имеющую кубическую ячейку с базисом из двух атомов с координатами 000 - для Cs и 1/2 1/2 - для Cl. Ее структурный фактор, вычисляемый по формуле (1.23), окажется равным:

$$F(hkl) = f_{\alpha} + f_{\alpha} \exp[i\pi(h+k+l)]$$
(1.25)

Он не будет равен нулю ни при четной, ни при нечетной сумме индексов. В самом деле, теперь атомы расположенные в центре и по углам элементарной ячейки - разные, следовательно и рассеивают волны они поразному ($f_{\alpha} \neq f_{\alpha}$). Структурный фактор окажется либо суммой, либо разностью неравных величин f_{α} и f_{α} . Если теперь рассмотреть, как в случае ОЦК решетки, плоскости типа A и B на рис. 1.16, то видно, что они уже разные - содержат разные атомы и будут давать разный по величине вклад в амплитуду рассеяния или одного или противоположного знака. Сумма вкладов не будет равной нулю. Поэтому узлам обратной решетки с четной суммой индексов (когда вклады атомов хлора и цезия складываются), например (200), будут соответствовать сильные дифракционные максимумы (кружочки) а нечетной сумме индексов (когда вклады атомов хлора и цезия вычитаются), например (100), - слабые дифракционные максимумы. По расположению узлов в обратной решетке тогда можно определить период решетки, а по чередованию "ярких" и "слабых" узлов - определить положение атомов в базисе решетки.

Вычислим *структурный фактор ГЦК решетки*. Если за элементарную ячейку принять куб (см. рис. 1.7 и <u>раздел 1.1</u>), то базис будет состоять из 4 атомов, и структурный фактор для узла *hkl* обратной решетки окажется равным:

•

$$F(hkl) = f\{1 + \exp[i\pi(h+k) + \exp[i\pi(h+l)\exp[i\pi(k+l)]\}\}$$
(1.26)

Он равен: 4f, если все индексы - четные числа; 4f, если все индексы - нечетные числа; 0, если среди индексов встречаются как четные, так и нечетные числа. Таким образом структурный фактор ГЦК решетки не равен нулю, если индексы - одинаковой четности. Можно показать (это легко сделать графически, как в предыдущей задаче), что в обратной решетке узлы с ненулевым F(hk) образуют как бы ОЦК решетку. На рентгенограммах ГЦК решетки будут наблюдаться отражения от плоскостей типа (111), (200), (113), (220), (133), (222) и других с индексами одинаковой четности. Отсутствие на рентгенограммах отражений с индексами разной четности признак ОЦК решетки.

В случае более сложных базисов структурный фактор может быть и комплексной величиной, он изменяется от узла к узлу обратной решетки по закономерностям, задаваемым расположением атомов базиса. Он определяет тем самым относительные интенсивности отражений от различных кристаллографических плоскостей. Можно решить и обратную задачу - по измеренным интенсивностям отражений определить положение атомов в базисе, то есть расшифровать структуру кристалла. Это - задача

рентгеноструктурного анализа. В настоящее время расшифровано строение многих кристаллов с базисом содержащим десятки, сотни и большее число атомов.

Атомный фактор рассеяния. Пока мы не рассматривали величины, задающие амплитуду рассеяния f_j от отдельных атомов, называемые *атомным фактором рассеяния*. Амплитуды рассеяния f_j могут быть либо измерены экпериментально, либо вычислены теоретически. Для такого расчета необходимо рассмотреть атом как заданное функцией $\rho(\vec{r})$ распределение заряда, которое может быть мысленно разделено на маленькие элементы объема dV. Затем следует вычислить сумму по всем этим элементам с учетом величины $\rho(\vec{r})$ и разности фаз для волн, рассеянных разными малыми элементами объема (то есть по той же схеме как выше вычисляли структурный фактор базиса), но применяя интегрирование, по формуле:

$$f(\mathbf{G}) = \sum_{j} \rho(\mathbf{r}_{j}) \exp(i\mathbf{r}_{j}\mathbf{G}) dV_{j} = \iiint \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{r}\mathbf{G}) dV.$$
(1.27)

Величина f в случае дифракции электронов и фотонов зависит от модуля вектора $|\vec{G}|$; как правило она уменьшается при увеличении $|\vec{G}|$. Величина f больше у атомов с большими номерами, имеющих большую электронную плотность, причем f спадает быстрее с ростом $|\vec{G}|$ для атомов больших размеров, поскольку при росте $|\vec{G}|$ разные участки атома рассеивают волны не синфазно. Атомы с близкими значениями атомного номера, то есть числа электронов, имеют как правило и близкие значения f. Как правило считают, что атомный фактор зависит только от $|\vec{G}|$ - сферически величины f отдельных атомов в зависимости от $|\vec{G}|$. Отметим, что такие таблицы как правило не учитывают различия в форме внешних электронных облаков в различных кристаллах, хотя, строго говоря, форма внешних облаков и связанная с ней величина f зависят от окружения атома в каждом конкретном кристалле. Это с одной стороны приводит к небольшим ошибкам при вычислении f, а с другой - в ряде случаев позволяет, наблюдая дифракцию, изучать перераспределение электронной плотности при образовании различных валентных связей. Величина f может слегка изменяться, если энергия фотонов совпадает с одной из разностей энергий атомных уровней, из-за чего происходит также и сильное поглощение фотонов. Существуют таблицы, учитывающие и эти поправки к величине f.

В случае дифракции нейтронов величина f складывается из ядерной и магнитной составляющих, связанных с рассеянием нейтронов на ядрах и на магнитных моментах атомов. Ядерная составляющая зависит от структуры атомного ядра и как правило оказывается различной для различных изотопов. Магнитная составляющая зависит от ориентации и величины вектора магнитного момента атома и может быть равной нулю при определенных ориентировках вектора рассеяния и магнитного момента атома. Поэтому дифракцию нейтронов используют для исследования магнитных моментов атомов в кристаллах. Подробнее об этом будет рассказано в главе 5.

Из формулы (1.27) следует, что $f(\vec{G})$ представляет собой значение преобразования Фурье в точке обратной решетки задаваемой вектором \vec{F} от функции $P(\vec{r})$, задающей электронную плотность в атоме. Эту формулу можно обобщить и на базис элементарной ячейки, и на весь кристалл. Тогда вид дифракционной картины можно предсказывать, вычислив преобразование Фурье от распределения электронной плотности в кристалле. В таком случае по виду преобразования Фурье, полученному по экспериментальной дифракционной картине, можно было бы вычислять функцию $P(\vec{r})$ и структуру кристалла, однако это сделать не удается,

поскольку все известные сегодня экспериментальные методы фиксируют только интенсивность, из которой возможно определить только амплитуду Фурье-образа, а фазу зафиксировать ими не удается. Для построения функции $\rho(\vec{r})$ по Фурье образу, в общем случае комплексной функции, необходима как амплитуда, так и фаза Фурье-образа. По этой причине определение структуры кристаллов решается не через вычисление функции *р*(*r*), а прямым вычислением дифракционной картины по заданным параметрам структуры кристалла И сопоставлением вычисленной дифракционной картины с наблюдаемой. После чего таким способом проводят последовательное уточнение параметров структуры. Решением этой задачи занимается раздел физики - структурный анализ.

Упрощенные методы структурного анализа, позволяющие к примеру проводить *фазовый анализ* (то есть определять, из каких кристаллических решеток состоит данный материал), уже были рассмотрены в томе 5 данного курса, когда рассматривалась дифракция электронов.

Чаще всего для целей структурного анализа используют дифракцию рентгеновских лучей, поскольку ее легче осуществить с технической точки зрения. Достаточно полно теория и методы рентгеноструктурного анализа изложены в [9-11].

Вместо рентгеновских лучей для целей структурного и фазового анализа могут быть использованы и потоки нейтронов или электронов с подходящей длиной волны де-Бройля, задаваемой их кинетической энергией. Эти методы, очень похожие на рентгеновские, но более сложные с технической точки зрения, получившие названия *нейтронографии* и электронографии изложены в [12, 7].

Электроны, движущиеся в кристалле и являющиеся его "собственностью", также способны к дифракции на кристаллической решетке этого же кристалла. Дифракция этих электронов (при выполнении условий дифракции (1.20)) обуславливает особенности процессов переноса заряда и тепла в кристаллах, а также особенности распределения энергетических

уровней электронов в кристаллах, рассмотренные в последующих главах и, в частности, деление веществ на проводники, полупроводники и диэлектрики.

3. Кристаллы, атомы в которых расположены строго периодически, называют идеальными. Все реальные кристаллы обязательно содержат отклонения от идеальной структуры, такие отклонения принято называть дефектами структуры. Дефекты структуры разделяют на динамические и статические. К динамическим дефектам относят искажения кристаллической решетки, вызванные тепловыми колебаниями или же колебаниями атомов в поле проходящей через кристалл электромагнитной волны. Эти дефекты подробно рассмотрены в главах 3 и 5, они связаны со смещениями атомов относительно их равновесных положений, они существуют даже в идеальных кристаллах. Статические дефекты, рассматриваемые в этой главе, связаны с нарушениями в расположении атомов в кристаллической решетке, например один атом в узле решетки отсутствует или замещен другим, или же атомы перегруппировались и сформировали внутри кристалла более крупный дефект.

Статические дефекты принято разделять на 4 группы, различающиеся "формой" дефекта: 1) точечные дефекты, например отсутствие атома в узле решетки (они рассмотрены в <u>разд.2.1</u>); 2) линейные дефекты - дислокации, в которых сильные отклонения от периодичности наблюдаются вдоль линии (они рассмотрены в <u>разд.2.2</u>); 3) поверхностные дефекты, например, границы кристалла и зерен поликристалла (они рассмотрены в <u>разд.2.3</u>); 4) объемные дефекты, например, поры, микротрещины или малые включения другой фазы (они рассмотрены в <u>разд.2.3</u>).

Многие физические свойства кристаллов сильно зависят от дефектов разных групп. Например, прочность и пластичность материала сильнее всего зависят ОТ линейных, поверхностных И объемных дефектов. Электросопротивление дефектов. В основном зависит OT точечных Коэффициент диффузии, теплопроводность, окраска кристаллов также сильно зависят от наличия дефектов.

Точечные дефекты - самые мелкие дефекты, обычно связаны с "ненормальной" ситуацией вокруг одного атома (отсутствием одного атома, замещением одного атома другим или же появлением "лишнего" атома). Рассмотрим различные точечные дефекты, схематически изображенные на рис. 2.1.

Вакансия. Атом может отсутствовать в некотором узле кристаллической решетки (см. рис. 2.1 (1)). Такое пустое место называют *вакансией*. Часто вакансия появляется при кристаллизации - случайно один узел оказывается пустым, и, если следующий слой атомов закрывает подход атомов из раствора или расплава к пустому узлу-вакансии, то узел может оказаться пустым. Вакансию часто называют - *дефект по Шотки*.

Междоузельный атом. Атом может разместиться не в узле кристаллической решетки, а в промежутке между атомами - *междоузлии* (см. рис. 2.1 (2)), такой дефект называют *междоузельным атомом*. Появляется междоузельный атом, как и вакансия, часто при кристаллизации - случайно один из атомов в результате теплового движения попадет в промежуток между соседними атомами, и, если его место займет какой либо другой атом, то междоузельный атом так и останется в новом ненормальном положении.

Дефект по Френкелю. Часто вакансия и межузельный атом возникают парами (см. рис. 2.1 (3)), в этом случае один из атомов перескакивает из узлового положения в соседнее междоузлие. Причиной такого перескока может быть тепловое движение при сравнительно высоких температурах, порядка температуры плавления, или выбивание атома быстродвижущейся частицей (радиационный дефект). Такая пара дефектов называется *дефектом по Френкелю*.

Атом примеси. Один из атомов может быть замещен атомом примеси (см. рис. 2.1 (4)), при этом также получается дефект, называемый *примесным атомом замещения*. Примесный атом может разместиться и в междоузлии (см. рис. 2.1 (5)), как бы внедрившись в него. Такой дефект, называемый *примесным атомом внедрения*, часто появляется в случае, когда атом

примеси значительно меньше атомов кристалла и в решетке кристалла имеются междоузлия достаточного размера; часто примесями внедрения оказываются атомы водорода, бора, углерода. Если атом примеси превосходит по размерам атомы кристалла, то, как правило, он замещает атомы кристалла.



Рис. 2.1.

Типы точечных дефектов: 1 - вакансия; 2 - межузельный атом; 3 - дефект по Френкелю; 4 - примесный атом замещения; 5 - примесный атом внедрения; 6 - атом замещения большей валентности

Часто атомы примеси, отличающиеся валентностью от атомов кристалла, обусловливают появление вакансий, как это происходит в кристаллах KC^{I} при добавлении к нему C^{a} , так, что кристалл в целом остается нейтральным. В таком случае атом двухвалентного кальция занимает место одного атома калия, а место, где должен был бы находиться атом калия, оказывается пустым (см. рис. 2.1 (6)).

Энергия точечного дефекта и вероятность его образования. С точечным дефектом связана энергия E_{ν} образования дефекта: в случае вакансии (это энергия, необходимая для удаления атома на поверхность кристалла; в случае внедренного атома - энергия необходимая для перемещения атома с поверхности кристалла в междоузлие. Как правило, она составляет примерно 1 эВ. Вероятность образования точечного дефекта вычисляется по формуле Больцмана:

$$P = N_d / N_d = \exp(-E_v / kT)$$
(2.1)

Вероятность Р, вычисленная по этой формуле (см. задачу 2.1) при $E_r = 1 \ \Im B_H$ $T = 1000^{\circ} K$, окажется равной $P = N_d / N_{al} \approx \exp(-12) \approx 10^{-5}$. При более низких температурах плотность дефектов убывает экспоненциально и оказывается очень малой величиной при температурах ниже комнатной. Однако и при низких температурах плотность дефектов может оказаться высокой, если кристалл, нагретый до высокой температуры, быстро охладить (закалить). Тогда плотность дефектов будет соответствовать высокой температуре.

В случае дефекта по Френкелю, для образования пары дефектов (вакансии и межузельного атома) потребуется энергия $\mathbb{E}_{\mathbb{P}}$, численно равная энергии необходимой для удаления атома на поверхность кристалла, а затем для перемещения атома с поверхности кристалла в междоузлие. Можно показать, что число таких дефектов вычисляется по формуле:

$$N_{P} = (N_{A}N_{M})^{1/2} \exp(-E_{P}/2kT)$$
 (2.2)
где N_{A} и N_{M} соответственно число узлов и междоузлий в кристалле.

240 180 Х₀/чиож/жТ 120 Cp = 12 + 0.005 T



Рис. 2.2. Вклад в теплоемкость, связанный с образованием точечных дефектов вблизи температуры плавления

С повышением температуры равновесное количество дефектов возрастает, и на их образование требуется дополнительная энергия. Поэтому в некоторых кристаллах вблизи температуры плавления, когда при нагреве намного увеличивается число дефектов, наблюдается эффект увеличения теплоемкости, сопоставимый с типичными значениями молярной теплоемкости, связанной с колебаниями кристаллической решетки (см. рис. 2.2).

Влияние точечных дефектов на диффузию. Точечные дефекты оказывают наиболее значительное влияние на скорость диффузии в кристаллах и на электропроводность в диэлектрических кристаллах. Остановимся, прежде всего, на возможных механизмах диффузии в кристаллах.



Рис. 2.3.

Наиболее распространенные механизмы диффузии атомов в кристаллах: 1 - обмен местами двух соседних атомов; 2 - обмен местами нескольких соседних атомов; 3 - перескок атома в вакансию; 4 - перескоки межузельных атомов в соседние междоузлия

Атомы в кристаллах могут перескакивать из одного положения в другое. Возможные варианты таких перескоков изображены на рис. 2.3. Два или четыре атома могут поменяться местами (см. рис. 2.3 (1, 2)). Однако атому гораздо легче (это показывают как наглядные соображения о том, как "легче протиснуться атому между другими, раздвигая их", так и строгие расчеты) перескакивать в вакансию (см. рис. 2.3 (3)). Также сравнительно легко перескакивать межузельному атому, особенно если он небольшого размера (см. рис. 2.3 (4)). Поэтому основными механизмами диффузии в твердых телах считают вакансионный, связанный с перегруппировками атомов вблизи вакансий (см. рис. 2.3 (3)) и межузельный, связанный с перемещениями, как правило, сравнительно мелких атомов по междоузлиям (см. рис. 2.3 (4)). Во всех случаях диффузии атомы должны преодолевать потенциальный барьер; происхождение которого связано главным образом с квантовыми силами отталкивания, сильно увеличивающимися при сближении атомов. Рассмотрим наиболее простой для анализа случай перескакивания межузельного атома в соседнее междоузлие. На рис. 2.4 схематически изображена зависимость энергии межузельного атома от координаты x. Энергия, необходимая для такого перескока, называется энергией активации E_a . Она обычно значительно больше средней энергии теплового движения ($\approx kT$). Вероятность такого события очень мала и задается формулой Больцмана:

$$P = P_0 \exp(-E_a / kT)$$
(2.3)

Поэтому атомы в кристаллах в течение длительного времени испытывают колебания около положения равновесия с некоторой частотой ν , и только очень редко, когда случайно энергия тепловых колебаний превысит энергию активации, могут перепрыгнуть на новое место. Можно приблизительно оценить частоту f таких перескоков как:

$$f = vP.$$

$$(2.4)$$

$$W(x) \int_{A} \int_{X} \int_{X$$

Рис. 2.4. Зависимость энергии межузельного атома от координаты *х*.

Энергия атома минимальна в междоузлиях и максимальна в положениях А.

Таким образом, атом в твердых телах перемещается редкими прыжками, на расстояние a и частотой f как это схематически показано на рис 2.5.



Схематическое изображение процесса диффузии межузельных атомов в примитивной кубической решетке

С помощью такой модели движения атомов рассчитаем коэффициент диффузии межузельных атомов в случае простой кубической решетки с параметром *а*. Пусть частота перескоков из данного междоузлия в соседнее равна *f*.

Вспомним закон диффузии Фика, связывающий поток числа атомов dN/dt через площадку S и градиент концентрации dC/dx:

$$dN / dt = -DS(dC / dx)$$
(2.5)

Параметр *D* называется коэффициентом диффузии. Он зависит от типа диффундирующего атома и вещества, в котором происходит диффузия заданных атомов. Рассмотрим В кристалле направление [100] И перпендикулярную ему плоскость S, и проходящую через узлы решетки (отмечены кружочками на рис. 2.6 а). Также рассмотрим две параллельные соседние плоскости 1 и 2, проходящие соответственно слева и справа через ближайшие к выбранной плоскости междоузлия (обозначены квадратиками). Расстояние между плоскостями 1 и 2, равное расстоянию между междоузлиями, равно также параметру решетки и "длине перескока" а. Пусть на участке площади ^S плоскости 1 находится ^N межузельных атомов, а на таком же по площади участке плоскости 2 - ^М₂межузельных атомов (см. рис. 2.6 а).

Можно рассчитать входящие в закон диффузии концентрации C_1 и C_2 межузельных атомов в точке с координатой xи $x + \Delta x$. Очевидно:



Рис. 2.6. Расположение узлов и междоузлий кубической примитивной решетке (а) Расположение междоузлий ближайших к заданному (б) в этой решетке

Вычислим число атомов ΔN_l , пересекших за Δt плоскость *S* слева направо. Каждый атом первой плоскости может перепрыгнуть в одно из шести ближайших мест (см. рис. 2.6 б), только одно из них соответствует пересечению атомом выбранной центральной плоскости. Тогда

$$\Delta N_1 = (1/6) f N_1 \Delta t \tag{2.7}$$

Аналогично вычисляется число атомов ΔN_2 , пересекших за Δt выбранную плоскость *S* справа налево:

$$\Delta N_2 = (1/6) f N_2 \Delta t$$
 (2.8)

Общее число атомов, пересекших плоскость, окажется равным:

$$\Delta N = \Delta N_1 - \Delta N_2 = (1/6) f (N_1 - N_2) \Delta t = (1/6) f \Delta t (C_1 - C_2) Sa$$
(2.9)
C yyetom, yto $C_1 - C_2 = -(dC/dx)a$, получаем:

$$\Delta N / \Delta t = -(1/6) f((dC/dx)a) Sa$$
(2.10)

Сравнивая (2.10) и (2.5), получим, что коэффициент диффузии оказывается равным:

$$D = fa^2 / 6 (2.11)$$

Примерно по такой же схеме можно рассчитать коэффициенты диффузии и в других изображенных на рис. 2.3 случаях, характерная энергия активации будет другой, причем в случаях 1 и 2 она будет больше, чем в случаях 3 и 4. Заметим, что энергия активации при перегруппировке атомов вблизи вакансии будет значительно меньше, чем в случаях 1 и 2. Несмотря на то, что число вакансий в соответствии с (2.1) обычно небольшое, вклад в диффузию по механизму 3 значительно превосходит вклад в диффузию по механизму 1 и 2 из-за меньшей энергии активации и, следовательно, большей вероятности перескока атомов.

Общим для всех случаев диффузии, изображенных на рис. 2.3, окажется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры вида:

$$D = D_0 \exp(-E_a / kT)$$
 (2.12)

Параметры ^D₀ и ^E_aэтой формулы измерены экспериментально для каждой пары диффундирующий элемент - вещество, в котором происходит диффузия (см. табл. 2.1).

Таблица 2.1.

Параметры ^Du ^Eформулы (2.12) для некоторых пар диффундирующий элемент - вещество.

Элементы	D _{0, M²/c}	E _{a, Э} В
Ge _B Ge	7,8.10-4	3,0
As _B Ge	6,0·10⊣	2,5
P _B Ge	2,0.10-4	2,5
In _B Ge	6,0·10 ⁻⁶	2,5
B _B Ge	4,0.10-4	4,5

Cu _B Al	2,3.10-4	1,45
Си в Си	2,0.10-5	2,05
Zn _B Cu	3,4 • 10 - 3	1,98
С _в <i>F</i> €(ОЦК-железо)	2,0.10-5	0,9
U _B U	1,8.10-7	1,20

На рис. 2.7 изображена зависимость коэффициента диффузии углерода в ОЦК железе от температуры. Видно, что соотношение (2.12) выполняется весьма точно.



Зависимость коэффициента диффузии углерода в ОЦК железе от температуры

С помощью рассмотренной выше модели диффузии можно оценить среднее смещение $\langle x^2 \rangle$ атома в кристалле за время $t = M_1 = M/f$ (здесь $t_1 = 1/f$ (среднее время между последовательными перескоками атома). Для этого вычисляют величину $\langle x^2 \rangle$ в предположении о полной независимости последующих прыжков друг от друга. В этом случае можно получить формулу:

$$< x^{2} >= a^{2}N/3 = a^{2}ft/3 = aD2t$$
 (2.13)

Эта формула используется для экспериментального определения величины *D*.

Диффузию в твердых телах в настоящее время наиболее эффективно изучают с использованием "меченых атомов". Для таких исследований на поверхность вещества наносят определенное количество радиоактивных меченых атомов. Затем образец выдерживается при заданной температуре в течение времени достаточного для диффузии "меченых атомов" на глубину порядка 0,3-1 мм. Затем измеряется активность образца. После удаления шлифованием слоя вещества заданной толщины снова измеряется активность образца, и так несколько раз. Таким образом можно определить среднюю глубину проникновения "меченых атомов" в вещество и вычислить коэффициент диффузии D при заданной температуре. Проделав серию опытов при различных температурах можно определить параметры $D_0 u E_a$ формулы (2.12).

Можно по формулам (2.3) и (2.4) и данным табл. 1.1 получить оценки частот перескоков атомов при различных температурах. Так атом углерода в альфа-железе при температуре 1800 К перескакивает 10¹¹ раз в секунду, при комнатной температуре - 1 раз за десятки секунд. Таким образом, заметную роль диффузия играет только при высоких температурах, сопоставимых с температурой плавления вещества. Известно, что защитное никелевое или хромовое покрытие железа при комнатной температуре практически не "впитывается" в железо, а при температуре 1000-1300 К этот процесс сильно ускоряется. Кратковременные нагревы для легирования полупроводника примесями используются в полупроводниковой технике изготовления интегральных нанесенные напылением нужные схем: на участки поверхности полупроводникового кристалла легирующие примеси при нагреве на несколько сотен градусов диффундируют в полупроводник и областей образуя легируют его, В кристалле сложную систему полупроводников *P* - и *n* - типа.

Диффузия, происходящая главным образом за счет перемещения дефектов, является механизмом постепенного изменения числа дефектов в веществе. Известно (см. формулу (2.1)), что вероятность образования дефекта при температуре, значительно меньшей температуры плавления вещества, очень мала. Однако обычно число дефектов во много раз больше, так как дефекты зарождались при высоких температурах: либо во время роста кристаллов, либо после закалки от высокой температуры. Постепенно плотность дефектов уменьшается. Происходит ЭТО благодаря либо попаданию межузельных атомов в вакансию (рекомбинация дефектов, подобная рекомбинации электронов и дырок в полупроводниках), либо благодаря перемещению дефекта на поверхность кристалла или границы кристаллического зерна. В некоторых случаях (см. разд. 2.3) точечные дефекты - примесные атомы группируются, образуя выделения новой фазы. Перечисленные процессы называют залечиванием дефектов.

Часто проводят специальные термообработки, состояшие В длительных выдержках детали при постепенно понижающейся температуре, дефектов. После имеющие целью ускорить залечивание такой термообработки количество дефектов меньше меняется впоследствии, а значит, меньше изменяются и свойства материала в процессе его эксплуатации. По таким схемам обрабатывают, например, калиброванные электросопротивления точных приборов, постоянные магниты и т. п.

Влияние точечных дефектов на электропроводность. Электропроводность реальных кристаллов оказывается значительно выше электропроводности идеального кристалла-диэлектрика, вычисленной в рамках зонной теории. Это связано с двумя главными причинами.

Во-первых, с наличием донорных или акцепторных примесей, которые увеличивают проводимость диэлектрика по тем же механизмам что и полупроводников (см. главу 4).

Во-вторых, с облегченным переносом заряда ионами вблизи вакансий в ионных кристаллах (и в меньшей степени межузельными ионами) по

механизму схематически изображенному на рис. 2.3. Если вакансия 3, в которой должен был бы находиться положительный ион, оказывается во внешнем электрическом поле $\frac{\vec{E}}{E}$, то вероятность перескока в нее положительного иона в направлении \vec{E} будет несколько выше, чем для иона в направлении, противоположном \vec{E} . В среднем положительно заряженные ионы буду перемещаться вдоль направления внешнего электрического поля и давать вклад в электропроводность. Аналогично, во внешнем электрическом поле \vec{E} отрицательно заряженному иону выгоднее переместиться в вакансию в направлении противоположном \vec{E} , чем в направлении поля \vec{E} . Тогда отрицательно заряженные ионы будут перемещаться в направлении против поля \vec{E} и также давать вклад в электропроводность. Во всех этих случаях вакансия как бы перемещается по кристаллу и обеспечивает перенос заряда, хотя фактически заряд переносят ионы, которые по-разному группируются вблизи вакансии. В таком случае говорят о вакансионном механизме переноса заряда подобно тому, как в главе 4 мы рассматривали дырочный механизм переноса заряда в полупроводниках. Перенос заряда по такому механизму требует преодоления значительно меньших потенциальных барьеров, чем, скажем, передача электрона от иона к иону.

Межузельзый ион 4 (см. рис. 2.3) также преимущественно перемещается (перескакивает) в направлении внешнего электрического поля \vec{E}

Влияние точечных дефектов на окраску кристаллов. Примесные атомы изменяют окраску кристаллов, например, примеси замещения - ионы хрома в кристаллах Al_2O_3 обеспечивают их красную окраску (получаются кристаллы рубина), ионы титана в кристаллах Al_2O_3 обеспечивают их голубую окраску (получаются кристаллы сапфира).

Методы изучения точечных дефектов. Число вакансий в единице объема можно оценить по сопоставлению результатов точного определения

параметра решетки рентгеновским методом и точного определения плотности вещества как отношения его массы к объему. Метод основан на том, что вакансии крайне мало изменяют параметр решетки, но увеличивают объем кристалла, а значит уменьшают его плотность. Таким же способом, но с меньшей точностью, можно определить число межузельных атомов в единице объема, поскольку межузельные атомы несколько увеличивают плотность кристалла и слабее изменяют его параметр решетки. Если в кристалле присутствуют и вакансии и межузельные атомы, то описанным методом можно лишь оценить разность чисел вакансий и межузельных атомов в единице объема. Аналогично, плотность дефектов по Френкелю этим методом точно определить не удается.

Рассмотренные выше измерения электросопротивления и диффузии, а также измерения коэффициента поглощения различных электромагнитных излучений позволяют изучать точечные дефекты в кристаллах.

Подробное изучение линейных дефектов кристаллической решетки, называемых дислокациями, связано с их сильным влиянием на прочность и пластичность практически всех конструкционных кристаллических материалов. Теории прочности кристаллов, не учитывающие этот тип приближенно объяснять дефектов, не могли даже наблюдающиеся механические свойства как моно- так и поликристаллических веществ.

Типы дислокаций. Дислокации принято разделять на краевые и винтовые, хотя, строго говоря, наблюдаемые дислокации только иногда могут быть отнесены к одному из этих модельных типов дислокаций, поскольку обычно содержат элементы и того и другого типа. Начнем рассмотрение с этих двух наглядных модельных дислокаций. Для простоты будем рассматривать простую кубическую решетку, хотя полученные результаты справедливы с незначительными изменениями и для решеток других типов.

Краевая дислокация представляет собой особое расположение атомов, изображенное для случая простой кубической решетки на рис 2.8. На этом рисунке изображена "лишняя половинка" плоскости, помещенная между
двумя другими целыми соседними плоскостями типа 100. Атомы этих целых плоскостей восстановили связи друг с другом, при этом вблизи края вставленной полуплоскости возникли очень сильные деформации. Линию, проходящую через край лишней полуплоскости, называют линией краевой дислокации, а иногда просто краевой дислокацией. По этой причине дислокацию относят к линейным дефектам. Она проходит через места, находящиеся около границы лишней полуплоскости, с наиболее сильными искажениями кристаллической решетки, вызванными этой полуплоскостью. Область сильных искажений вблизи дислокации простирается на 2-3 периода кристаллической решетки. На больших расстояниях искажения малы и их можно описывать в рамках теории упругости.



Рис. 2.8. Схема расположения атомов вблизи краевой дислокации

Появляется краевая дислокация чаще всего при деформации кристалла по схеме, изображенной на рис. 2.9. Прежде всего, заметим, что появляются дислокации при сдвиговых деформациях в плоскостях, наиболее густо занятых атомами, называемых *плоскостями скольжения*. Мы будем рассматривать случай простой кубической решетки и ее плоскость типа {100}. Отметим, что для ОЦК решетки плоскостями скольжения являются {110}, {112}, и {123}, а для ГЦК решетки - {111}. Если на кристалл воздействовать силой \vec{F} (см. рис. 2.9 (1)), то плоскости (100) в месте, отмеченном пунктиром, могут "разорваться" (см. рис. 2.9 (2)), после чего верхняя половинка плоскости 2 (см. рис. 2.9 (3)), а верхняя половинка плоскости 2 станет

"лишней". Если продолжать воздействие на кристалл, то следующая плоскость разорвется, после чего верхняя половинка плоскости 2 присоединится к нижней половинке плоскости 3 (см. рис. 2.9 (4)), и так далее. Таким образом в кристалле появится лишняя полуплоскость (100), которая под воздействием силы \vec{F} сможет перемещаться вдоль плоскости скольжения за счет разрыва-соединения соседних половинок плоскостей. Заметим, что разрыв новой плоскости происходит как раз на линии дислокации, поскольку именно на ней искажения кристаллической решетки наибольшие (см. рис. 2.8).



Рис. 2.9.

Схема зарождения и перемещения краевой дислокации при сдвиговой деформации кристалла

Винтовая дислокация. Винтовая дислокация представляет собой особое расположение атомов, изображенное на рис 2.10 для случая простой кубической решетки. На этом рисунке атомы, расположенные слева от половинки плоскости A, остались на месте, а атомы справа от нее смещены вниз на одно межплоскостное расстояние. При этом вблизи линии B возникли очень сильные деформации. Линию B, проходящую через границу полуплоскости A и оставшейся полуплоскости также называют винтовой дислокацией. На рис. 2.10 видно, что по горизонтальной, теперь уже деформированной плоскости типа (001) можно при повороте вокруг линии B

подняться на 1 период кристаллической решетки, а совершив несколько оборотов вокруг линии В можно подняться на несколько периодов решетки. Подъем похож на движение по винтовой автодороге, отсюда и название винтовая дислокация. Заметим, что в случае винтовой дислокации все плоскости (010) перестали быть обособленными, они как бы слились в одну сложную винтовую поверхность с осью В. Изображенная на рис. 2.10 поверхность обеспечивает подъем при движении против часовой стрелке вокруг линии В (если смотреть сверху). Может быть построена такая же поверхность, которая обеспечивает подъем при движении по часовой стрелки вокруг линии В (для этого надо было правую часть кристалла на рис. 2. 10 смещать не вниз, а вверх). Поэтому винтовые дислокации бывают правовинтовые и левовинтовые.



Рис. 2.10.

Схема расположения атомных плоскостей вблизи винтовой дислокации

Появляется винтовая дислокация при деформации кристалла по схеме, изображенной на рис. 2.11. Рассмотрим в случае простой кубической решетки плоскость типа {100}. Если на кристалл воздействовать силой \vec{F} (см. рис. 2.11 а), то плоскость A1 в месте, отмеченном стрелочкой, может "разорваться" по линии B, после чего нижняя и верхняя половинки плоскости A1 соединятся со сдвигом на 1 период решетки (см. рис. 2.11 б). Если продолжать воздействие на кристалл, то следующая плоскость разорвется, после чего нижняя и верхняя и верхняя со сдвигом (см. рис. 2.11 в), и так далее. Таким образом в кристалле появится винтовая дислокация, которая при воздействии на кристалл будет перемещаться вдоль

плоскости скольжения за счет разрыва-соединения соседних половинок плоскостей. Заметим, что разрыв новой плоскости происходит как раз на линии дислокации, поскольку именно на ней искажения кристаллической решетки наибольшие (см. рис. 2.11).



Рис. 2.11.

Схема зарождения и перемещения винтовой дислокации при сдвиговой деформации кристалла

Вектор Бюргерса. Винтовую дислокацию можно получить с помощью следующей модельной операции над кристаллом (см. рис. 2.12 а). На кристалле по плоскости (100) сделаем мысленный разрез по полуплоскости A, проходящей между узлами кристаллической решетки. Затем атомы, находящиеся справа от нее сместим вниз на одно межплоскостное расстояние и снова соединим атомы связями, проходящими через A. Вектор смещения "левой" части кристалла относительно "правой" является *вектором* Бюргерса \vec{b} винтовой дислокации B. Видно, что вектор Бюргерса винтовой дислокации параллелен этой дислокации.



Схема смещения атомов кристалла в случае винтовой и краевой дислокации. \vec{b} - вектор Бюргерса Аналогичным способом можно получить и краевую дислокацию (правда, отвечающую другой плоскости скольжения). Для этого "правую" часть кристалла надо сместить вдоль поверхности A "от нас" и срастить связи между всеми атомами, кроме расположенных вдоль линии дислокации B (см. рис. 2.12 а). Вектор смещения этой части кристалла является вектором Бюргерса краевой дислокации. Видно, что вектор Бюргерса краевой дислокации

Можно получить и краевую дислокацию, отвечающую плоскости скольжения (010). Для этого правую половину кристалла надо сместить перпендикулярно поверхности *А*"направо" на один период и заполнить промежуток атомами, тогда получается краевая дислокация *B*(см. рис. 2.12). Вектор смещения этой части кристалла является вектором Бюргерса краевой дислокации.

Ha 2.13 Дислокации смешанного типа. рис. приведен пример криволинейной дислокации смешанного типа, соединяющей точки А и В. Видно, что в точке А расположение атомов отвечает краевой, а в точке В винтовой дислокации. Такая дислокация может быть получена сдвиговой неоднородной деформацией под действием силы \vec{F} в направлении \vec{b} (см. рис. 2.13), в результате которой только часть атомных связей в местах, отмеченных на рис. 2.13 штриховкой, разорвутся и соединятся со смещением на вектор \vec{b} . При продолжении воздействия дислокация А-В будет перемещаться, а заштрихованная площадь расширяться. Именно такие сложные дислокации смешанного типа обычно встречаются в кристаллах.



Рис. 2.13. Криволинейная дислокация смешанного типа

Плотность дислокаций. Методы наблюдения дислокаций. Плотность дислокаций в кристаллах характеризуют числом дислокаций, пронизывающих единицу поверхности, выбранной внутри кристалла, или же, что почти то же самое, суммарной длиной дислокаций в единице объема кристалла. Типичные значения плотности дислокаций и применяемые для данной плотности дислокаций методы их наблюдения приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2.

Метод изучения дислокаций	Толщина образца,мкм	Ширина изображения дислокации,мкм	Максимальная плотность дислокаций на 1 см ²
Электронная микроскопия	10 ⁻⁰ -10 ⁻¹	10-2	10 ¹¹ -10 ¹²
Рентгеновская топография (на пропускание)	$10^2 - 10^3$	5	10 ⁴ -10 ⁵
Рентгеновская топография (на отражение)	2-50	2	10 ⁶ -10 ⁷
Оптическая микроскопия (по ямкам травления)	любая	0,3-0,5	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷

Типичные значения плотности дислокаций и методы их наблюдения.

Наблюдать дислокации можно с помощью электронных микроскопов практически при любой их плотности, а в достаточно совершенных монокристаллах - и с помощью рентгеновской топографии [4-6] - метода основанного на измерении (фотографировании) интенсивности аномального прохождения рентгеновского излучения через совершенный кристалл (см. рис. 2.14) или же дифракционного отражения от совершенного монокристалла. Заметим, что методы наблюдения дислокаций "видят" не саму дислокацию, а искажения кристаллической решетки вблизи нее.



Рис. 2.14.

Схема получения изображения дислокации в монокристалле методом рентгеновской топографии (на прохождение)

Иногда следы дислокаций удается наблюдать на поверхности хорошо отшлифованного и протравленного в специально подобранном химическом травителе кристалла по "ямкам травления". Метод основан на том, что травитель сильнее растворяет искаженные участки кристаллической решетки вблизи дислокация, поэтому в месте выхода дислокации на поверхность кристалла будет видна ямка. При использовании светового микроскопа следует учитывать, что предел его разрешения - до 0,5-1 мкм, значит "ямки травления", расположенные примерно на таком же расстоянии будут видны как раздельные, а при большей плотности дислокаций - будут неразличимы.

Энергия дислокаций. С дислокацией связана энергия деформации кристаллической решетки, которую можно вычислить, используя приближение сплошной среды для удаленных от дислокации участков кристалла и модель взаимодействующих атомов для малых расстояний от дислокации.



Рис. 2.15. Картина деформации кристалла вблизи винтовой дислокации

Проще всего выполнить такой расчет для винтовой дислокации. На рис. 2.15 изображена картина упругих деформаций вблизи винтовой дислокации в предположении, что кристалл представляет собой сплошную изотропную среду. В таком случае пространство вокруг дислокации можно разбить на тонкие цилиндрические слои с внутренним радиусом r и внешним r + dr. Видно, что на полуплоскости каждый слой разрезан и соединен со сдвигом на вектор Бюргерса b. В таком случае в первом приближении каждый слой можно считать подвергнутым сдвиговой деформации с относительной деформацией $\varepsilon = b/2\pi r$ (для большей наглядности каждый цилиндр можно "раскрутить", как показано на рис. 2.15 и оценить величину сдвиговой деформации по этому рисунку). Плотность энергии сдвиговой деформации может быть вычислена через относительную деформацию ε и модуль сдвига μ по формуле:

$$w = \mu \varepsilon^2 / 2 = (\mu/2) (b / 2\pi r)^2$$
(2.14)

Если эту формулу домножить на объем каждого цилиндра $dV = 2\pi r l dr_u$ проинтегрировать по всем допустимым значениям r, то можно получить оценку энергии винтовой дислокации длиной l.

$$U = (b^2 l \,\mu / \,4\pi) \ln(R_0 \,/ r_0) \tag{2.15}$$

В этой формуле следует положить r_0 равным примерно периоду решетки, а R_0 - среднему расстоянию между дислокациями, равному 100-200 периодам решетки. Впрочем, большой точности здесь не требуется, так как отношение R_0 / r_0 находится под знаком логарифма и результат наш - оценочный. В этой формуле не учтена энергия "ядра" дислокации - сильно искаженной области вблизи линии дислокации, что делается обычно численными методами. Подставив типичные значения:

 $b = 2.5 \cdot 10^{-10}$ м; $\mu = 10^{11} H / M^2$; $r_0 = 5 \cdot 10^{-10}$ м; $R_0 = 200 \cdot 10^{-10}$ м_в (2.14), получим, что плотность энергии винтовой дислокации в расчете на единицу длины

 $U/l = 4 \cdot 10^{-9} \Delta \mathcal{H} / \mathcal{M}$, а на одно межатомное расстояние (то есть на один атом) будет $U/b = 10^{-18} \Delta \mathcal{H} / amom = 6 \cdot 3B / amom$. Это - очень большая величина, намного превосходящая энергию теплового движения атомов. Поэтому дислокация не может зародиться в результате теплового движения, для этого нужны неравновесные процессы, например деформация кристалла.

Взаимодействие дислокаций. Дислокация создает поля деформаций, которые могут воздействовать на другие дислокации. Так очевидно, что две дислокации, изображенные на рис. 2.16 (а), должны отталкиваться, а изображенные на рис. 2.16 (б) - притягиваться. Можно вычислить силу взаимодействия дислокации на единицу ее длины с полями механических напряжений, с другими дислокациями; однако эти вопросы, изложенные в [3], выходят за рамки учебника.



Рис. 2.16.

Расположение двух краевых дислокаций в случае их отталкивания (а) и притяжения (б)



Рис. 2.17.

Дислокации на поверхности раздела (пунктирная линия) двух сросшихся

монокристаллов со слегка разориентироваными кристаллическими решетками

Дислокации, изображенные на рис. 2.16 (б) и 2.17, часто встречаются на границах двух сросшихся монокристалликов, кристаллические решетки которых слегка разориентированы. Расчеты показывают, что при таком расположении дислокаций минимизируется энергия единицы поверхности раздела двух кристалликов.

Взаимодействие дислокаций и точечных дефектов. Дислокация, особенно краевая, создает сильно сжатые сильно растянутые И участки кристаллической решетки (см. рис. 2.18). В растянутые места энергетически выгоднее переместиться крупным атомам примеси замещения, а в сжатые мелким атомам примеси замещения. Атомам внедрения, особенно крупным, также выгоднее перемещаться в область растянутой кристаллической решетки вблизи дислокации. В таком случае вблизи дислокации образуется скопление примесей, называемое "шубой дислокации", которое уменьшает локальную деформацию вблизи дислокации и энергию дислокации. При пластической деформации сдвинуть такую дислокацию с места труднее, чем дислокацию без "шубы", поскольку в первом случае дислокация сместится на новое место, где ее энергия будет больше. Считают, что отдельные точечные дефекты и их скопления закрепляют дислокацию. В электронный микроскоп появление крупных примесей вблизи заметить дислокации. удается Рассмотренный ниже при рассмотрении теории прочности "зуб текучести" шубы, связывают С отрывом дислокации ОТ для чего требуется дополнительное усилие.



Рис. 2.18.

Энергетически выгодное расположение точечных дефектов вблизи дислокации: более мелкий атом - примесь замещения (1), более крупный атом - примесь замещения (2), атом внедрения (3)

Участки кристалла с растянутой кристаллической решеткой вблизи дислокации являются своеобразными каналами облегченной диффузии. Известно, что диффузия в сильно деформированных материалах, в которых плотность дислокаций больше, происходит быстрее, чем в недеформированных.

Точечные дефекты часто исчезают, попав на край "лишней" полуплоскости, создающей дислокацию (см. рис. 2.18); при этом изменяется форма края этой "полуплоскости". Также считают, что дислокации при движении способны порождать точечные дефекты, особенно вакансии, появляющиеся вблизи края лишней плоскости (см. рис. 2.18); при этом изменяется форма края этой "полуплоскости". Линия дислокации в таких процессах (называемых переползанием дислокации) смещается (переползает) на новое место.

Пластическая деформация кристалла и дислокации. Чтобы придать детали заданные размер и форму, многие материалы в процессе технологической обработки необратимо деформируют. Такие необратимые деформации наблюдаются при сильных деформациях детали, когда не выполняется закон Гука, а напряжение в детали сложным нелинейным образом зависит от относительной деформации.

Рассмотрим процесс растяжения поликристаллического образца. Обычно образец имеет форму длинного цилиндра с утолщениями на концах - для закрепления образца. Этот процесс характеризуют: а) механическим напряжением **•**, равным отношению приложенной силы к площади сечения образца, и б) относительным удлинением **•** образца:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \Delta l / l = (l - l_0) / l_0 \tag{2.16}$$

где l- длина образца при воздействии напряжения σ , а l_0 - первоначальная длина образца. На рис. 2.19 изображена типичная зависимость механического напряжения σ от относительного удлинения ε при растяжении образца. Кривая имеет 3 характерных участка. Участок 0-1 соответствует упругим обратимым деформациям, когда выполняется *закон Гука*. Участок 1-2 соответствует необратимым *пластическим деформациям*; если в точке A прекратить деформацию (сделать σ =0), то состояние образца станет соответствовать точке B. Участок 2-3 соответствует разрушению образца. Часто вблизи точки 1 кривая имеет "*зуб текучести*" - пунктирная кривая на рис. 2.14. Его происхождение связано с точечными дефектами, которые скапливаются вблизи дислокаций, в таких местах, что уменьшаются деформации и плотность энергии вблизи дислокации, из-за чего дислокацию труднее сдвинуть при пластической деформации на новое место, где ее энергия будет больше.



Рис. 2.19.

Зависимость напряжения от относительного удлинения спри растяжении образца

Величину σ , отвечающую точке 1, называют *пределом текучести* σ_r , а отвечающую точке 2, называют *пределом прочности* σ_{B} .

Попытки рассчитать предел текучести без учета дислокаций приводили к завышенным на 2-4 порядка значениям. Попытаемся и мы рассчитать предел текучести для модельной кристаллической решетки при сдвиговой деформации. Для этого остановимся на механизме пластической деформации.

Эксперименты показывают, что пластическая деформация происходит в первую очередь вдоль так называемых *плоскостей скольжения* (атомных плоскостей, наиболее густо заселенных атомами. Пример такой плоскости приведен на рис. 2.20. Если к верхней плоскости приложить тангенциальное усилие, то атомы сместятся, и появится сила упругости, равная приложенной. С этой силой будет связана энергия деформации, которая будет возрастать до тех пор, пока атомы верхней плоскости не окажутся "над" атомами нижней плоскости - в точке ^{*B*}на рис. 2.20. При дальнейшем смещении атомам будет уже выгоднее "спуститься" в положения *C*. Таким образом верхняя плоскость может проскользнуть на новое положение. Следы таких проскальзываний хорошо видны на поверхности тщательно отшлифованных монокристаллов в виде "ступенек" после пластической деформации.



Рис. 2.20.

Схема деформации кристалла за счет скольжения верхней плоскости атомов относительно нижней

Можно оценить усилие, необходимое для того, чтобы сдвинуть верхнюю плоскость относительно нижней (см. рис. 2.20). Для этого воспользуемся связью механического напряжения и связанной с ней потенциальной энергии. На рис. 2.20. построена схематическая зависимость этой силы и

связанной с ней потенциальной энергии от координаты x. Зависимость $\sigma_c(x)$ можно приближенно описать синусоидой с периодом a и амплитудой $\mu(2\pi d)$, где d - межплоскостное расстояние. Величину амплитуды этой синусоиды мы вычислили, воспользовавшись тем, что в области малых x тангенс наклона синусоиды (см. рис. 2.20) должен быть равен $\mu = \mu(x/d)$. Тогда для $\sigma_c(x)$ получается формула:

$$\sigma_{c}(x) = \{\mu a / (2\pi d)\}\sin(2\pi x / a)$$
(2.17)

Величина $\sigma_{\sigma}(x)$ примет максимальное значение при x = a/4. Расчет по формуле (2.17) дает максимальное значение $\sigma_{\sigma}(x)$, которое на 2-4 порядка больше типичных наблюдаемых на опыте. Причиной такого сильного расхождения является предположение об одновременном смещении всех атомов верхней плоскости относительно нижней (см. рис. 2.20). Однако смещение верхней полуплоскости на 1 межатомное расстояние может произойти за счет движения дислокации, как это было показано на рис. 2.9. Для такого смещения потребуется много меньшее усилие, поскольку теперь при смещении происходит не одновременный разрыв всех атомных связей, а только связей вблизи дислокации.

Очень уместны следующие механические аналогии. Очень трудно порвать лист бумаги сразу (например, когда он скручен в трубу и ее разрывают вдоль оси трубы); разорвать же этот лист "как обычно" очень легко, поскольку в первом случае приходится разорвать все связи между частицами листа сразу, а во втором - постепенно. Также очень трудно слегка сместить ковровую дорожку, лежащую на полу, сразу, "потянув ее за конец", поскольку этому противодействует сила трения всей дорожки о пол; сместить же эту дорожку при наличии складки путем перемещения этой складки очень легко, так как при этом перемещается с трением лишь малый ее участок.

Дислокационный механизм пластической деформации объясняет наблюдаемые на опыте значения предела текучести , а также и

возрастание зависимости $\sigma(\varepsilon)$ на участке 1-2 на рис. 2.19. При деформации сначала перемещаются менее сильно закрепленные дислокации, затем - более закрепленные, также при деформации увеличивается число дислокаций и прочих дефектов (см. ниже).

Предел текучести материала сильно зависит от плотности дислокаций в нем. На рис. 2.21 приведена такая зависимость. Видно, что предел текучести σ_{r} оказывается больше при очень малых значениях плотности дислокаций ρ_{p} и, наоборот, при больших плотностях дислокаций ρ_{p} . Увеличение σ_{r} при больших ρ_{p} связывают с взаимодействием дислокаций друг с другом и с другими дефектами кристаллической решетки.



Рис. 2.21.

Схематическая зависимость предела текучести от плотности дислокаций

Пути увеличения прочности материалов. В настоящее время используют ряд способов увеличения прочности материалов, позволяющие достигать предела прочности порядка 0.01 μ ; большинство из них связаны с введением дополнительных препятствий движению дислокаций. Такими препятствиями являются различные дефекты: 1) выделения другой фазы (см. <u>разд. 2.3</u>); 2) точечные дефекты и их скопления (в частности, рассмотренная выше "шуба дислокаций"); 3) большие количества дислокаций, тормозящие движение дислокаций за счет взаимодействия друг с другом; 4) ближний порядок в расположении атомов, этот вопрос рассмотрен в [1], его следует и здесь обсудить особо.

Во многих сплавах наблюдается явление, называемое *ближним порядком*, когда атом одного сорта стремится окружить себя преимущественно атомами

другого сорта, при этом достигается меньшая энергия сплава. При движении дислокации разрываются более энергетически выгодные, а формируются менее выгодные связи между атомами. На это требуется большая энергия, что приводит к увеличению усилий, необходимых для смещения дислокации и, в конечном счете, к увеличению прочности материала.

Перечисленные способы хотя и значительно увеличивают прочность, но и, как правило, сильно уменьшают пластичность материала.

Прочность кристаллов может быть больше и при особо малой плотности дислокаций, когда затруднена деформация кристалла по дислокационному механизму.

Происхождение дислокаций. Как уже отмечалось, дислокации появляются главным образом в результате пластической деформации кристаллов. Одним из источников дислокаций при пластической деформации считают источник Франка-Рида, схематически изображенный на рис. 2.22. Пусть дислокация 1 закреплена в точках *Au B*. Такими точками могут быть скопления атомов иного размера, область другой фазы и т.п. При приложении внешнего механического напряжения дислокация перемещается, последовательно занимая положения 2, 3, 4. Наконец в положении 5 левая и правая полупетли дислокации схлопываются, образуя дислокационную петлю 6 округлой формы, которая под влиянием механического напряжения примет форму 1, а далее процесс повторится и зародится следующая дислокация и так далее.



Рис. 2.22. Источник дислокаций Франка-Рида

Также замкнутые дислокации появляются при образовании дископодобных скоплений вакансий (см. рис. 2.23) при охлаждении кристалла.

Дислокации и рост кристаллов. Винтовые дислокации облегчают рост кристаллов (как из расплавов, так растворов и паров), поскольку ступенька на поверхности кристалла (см. рис. 2.24), связанная с винтовой дислокацией, облегчает осаждение атомов на поверхность кристаллов в местах обозначенных на рис. 2.24 буквой *А*. Атомы прикрепляются под ступенькой большим числом связей, чем на гладкой поверхности кристаллов.



Рис. 2.23.

Дископодобные скопления вакансий эквивалентные дислокации смешанного типа в виде замкнутой линии





Винтовая дислокация на поверхности кристалла, облегчающая его рост (а) и последовательное изменение формы дислокации (б) при осаждении атомов на поверхность кристалла преимущественно в области под ступенькой - А

На поверхности достаточно совершенных кристаллов часто наблюдают следы подобных ступенек.

Колебания атомов в кристаллической решетке.

В данном разделе рассмотрены простейшие случаи теоретического построения зависимости частоты фононов от их волнового вектора, называемой *дисперсионной зависимостью фонона*. В общем случае эта задача - очень сложна и решается как правило численными методами.

Случай одноатомной ячейки. Рассмотрим для простоты кубический кристалл с примитивной элементарной ячейкой с периодом ^{*a*} с базисом, состоящим из одного атома. В этом кристалле рассмотрим направление [100] и плоскую продольную волну (случай поперечной волны рассматривается подобным же образом), распространяющуюся вдоль этого направления (см. рис. 3.5).



Рис. 3.5.

Колебания атомов одноатомной кубической решетки в продольной плоской волне, распространяющейся вдоль направления [100]

В таком случае атомы, расположенные в одной плоскости (100) с номером s, будут смещаться на величину u_s с одной фазой вдоль нормали к этой плоскости (вдоль [100]), то есть вся плоскость атомов будет колебаться как целое. На выбранный атом в этой плоскости с номером s будет действовать другая плоскость с номером s+p силой F_s . В случае малых смещений u_s можно предположить, что эта сила пропорциональна разности

смещений $u_{s+p} - u_s$ взаимодействующих плоскостей от их положения равновесия. Результирующая сила F_s будет суммой сил F_s :

$$F_{s} = \sum_{p \neq 0} F_{p} = \sum_{p \neq 0} C_{p} (u_{s+p} - u_{s})$$
(3.5)

Запишем второй закон Ньютона для атома с массой *M*, находящегося на плоскости с номером *s*:

$$M\frac{d^{2}u_{s}}{dt^{2}} = \sum_{p=0} C_{p}(u_{s+p} - u_{s})$$
(3.6)

Будем искать функцию ^{*и*}, в виде плоской продольной волны:

$$u_{s+p} = u_{o} \exp(-i\omega t + iKx) = u_{o} \exp(-i\omega t) \exp(iKa(s+p))$$
(3.7)

После подстановки (3.7) в (3.6) и сокращения общих сомножителей получим выражение для ω^2 :

$$M\omega^{2} = -\sum_{p=0} C_{p} (\exp(ipKa) - 1)$$
(3.8)

С учетом симметрии рассматриваемой решетки $C_{p} = C_{-p}$ и соотношения cos(a) = (exp(ia) + exp(-ia)) / 2_{получаем выражение:}

$$\omega^{2} M = -\sum_{p>0} C_{p} (\exp(ipKa) + \exp(-ipKa) - 2) =$$

= $2\sum_{p>0} C_{p} (1 - \cos(pKa)).$ (3.9)

Часто ограничиваются рассмотрением взаимодействия выделенного атома только с ближайшими плоскостями. Тогда $p = \pm 1$, и выражение для ω^3 упрощается:

$$\omega^{2} = (2 / M)C_{1}(1 - \cos(p Ka)) = (4C_{1} / M)(\sin(Ka / 2))^{2}$$
(3.10)

График зависимости $\omega(K)$ приведен на рис. 3.6. Видно, что в точке $K = \pi/a$, соответствующей границе первой зоны Бриллюэна, производная $\omega(K)$ по K равна нулю, что соответствует равенству нулю групповой скорости фонона.



Рис. 3.6.

Зависимость частоты (от волнового вектора К для случая продольной плоской волны, распространяющейся вдоль направления [100] в примитивной кубической решетке

Такая же особенность зависимости $\omega(K)$ следует и из (3.9), учитывающей взаимодействие с выбранным атомом нескольких атомных плоскостей. В случае $K = \pi/a$ в соответствии с (3.7) соседние атомы будут двигаться в противофазе, что соответствует стоячей волне с пучностями в местах расположения атомов. Образование стоячей волны в этом случае связано с отражением волны от каждого из атомов и интерференционным усилением отраженных волн. В самом деле, условие усиления волн, отраженных от атомов, расположенных на расстоянии a, (см. рис. 3.5) имеет вид $\Delta_{orm} = 2a = \lambda n = 2\pi/K$ (n = 1), откуда $K = \pi/a$.

В случае трехмерной решетки фононы способны отражаться и от атомных плоскостей подобно рентгеновским лучам; условие интерференционного усиления примет в этом случае вид уравнения Вульфа-Брегга. Это условие, согласно рассмотрению в главе 1, идентично попаданию волнового вектора фонона на границу зоны Бриллюэна.

Заметим, что при описании колебаний атомов в волне формулой (3.7) закон движения атомов получается одинаковым, если к величине K прибавлять или отнимать величину $2\pi n/a$, равную вектору обратной решетки. Поэтому для описания движений атомов в нашем простом случае достаточно использовать значения K, удовлетворяющие условию $K \le \pi/a$. В трехмерном случае этому условию удовлетворяют K, лежащие внутри первой зоны Бриллюэна.

Колебания атомов в ячейке с базисом из двух атомов. Рассмотрим для простоты изложения кубический кристалл с примитивной элементарной ячейкой с периодом a и с базисом, состоящим из двух атомов (рис. 3.7). Пусть атомы имеют массы M_{1} и M_{2} .



Колебания атомов кубической решетки с базисом из двух атомов в продольной плоской волне, распространяющейся вдоль направления [100]

В этом кристалле рассмотрим направление [100] и плоскую продольную волну (случай поперечной волны рассматривается подобным же образом), распространяющуюся вдоль этого направления. В таком случае зачерненные на рис. 3.7 атомы с массой M_1 , расположенные в одной плоскости (100) с номером s, будут смещаться на величину u_s с одной фазой вдоль нормали к этой плоскости (вдоль направления [100]), то есть вся плоскость атомов будет колебаться как целое. Аналогично светлые атомы (см. рис. 3.7) с массой M_2 , расположенные в одной плоскости с номером s,будут смещаться на величину v_s с одной фазой вдоль нормали к этой плоскости вдоль [100], то есть вся плоскость атомов будет также колебаться как целое. Сделаем важное дополнительное упрощение: предположим, что на один выбранный атом в плоскости с номером sбудут действовать только атомы двух ближайших плоскостей.

В случае малых смещений ⁴⁴₃и ^у₃можно предположить, что сила, действующая со стороны атомов ближайших плоскостей, пропорциональна

разности смещений $u_{s+1} - v_{s}u v_{s} - u_{s}$ (для светлых атомов) и $u_{s} - v_{s-1}u v_{s} - u_{s}$ (для темных атомов) ближайших плоскостей от их положения равновесия.

Запишем второй закон Ньютона для "темного" и "светлого" атома (см. рис. 3.7) плоскости с номером *З*

$$M_{1} \frac{d^{2} u_{s}}{dt^{2}} = C((v_{s-1} - u_{s}) + (v_{s} - u_{s}));$$

$$M_{2} \frac{d^{2} v_{s}}{dt^{2}} = C((u_{s+1} - v_{s}) + (u_{s} - v_{s})).$$
(3.11)

Будем искать функции ^{*u*}, и ^{*v*}, в виде плоской продольной волны:

 $u_s = u_o \exp(-i \omega t) \exp(i Kas);$ $v_s = v_o \exp(-i \omega t) \exp(i Kas)$ (3.12) После подстановки (3.12) в (3.11) получим систему двух линейных однородных уравнений относительно $u_u v_i$:

$$-\omega^{2} M_{1} u = Cv (1 + \exp(-iKa)) - 2Cu, -\omega^{2} M_{2} v = Cu (1 + \exp(iKa)) - 2Cv,$$
(3.13)

которая имеет ненулевое решение, если ее определитель равен нулю.

$$\begin{vmatrix} 2C - \omega^2 M_1 & -C(1 + \exp(-iKa)) \\ -C(1 + \exp(iKa)) & 2C - \omega^2 M_2 \end{vmatrix} = 0,$$
(3.14)

Уравнение (3.14) можно, расписать в виде:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2 (1 - \cos(Ka)) = 0.$$
 (3.15)

Результаты решения уравнения <u>(3.15)</u> при произвольных *К* приведены на рис. 3.8.



Зависимость частоты ⁶⁰от волнового вектора ^Кдля случая продольной плоской волны, распространяющейся вдоль направления [100] в кубической решетке с базисом из двух атомов.

Наибольший "методический" интерес представляет решение этого уравнения в случаях: 1)малых Kи 2) вблизи значения $K = \pm \pi / a$.

В случае малых K_{3} начение $\cos(Ka) \approx 1 - (1/2) K^2 a^2$. Тогда уравнение (3.15) имеет два корня:

$$\omega^2 \approx 2C / (1 / M_1 + 1 / M_2); \quad \omega^2 \approx CK^2 a^2 / 2(M_1 + M_2)$$
 (3.16)

Первый корень соответствует оптической ветви дисперсионной зависимости фонона $\omega(K)$, а второй корень соответствует акустической ветви дисперсионной зависимости фонона $\omega(K)$.

Для оптической ветви из (3.13) следует, что атомы колеблются $K \approx 0$ выполняется приблизительно в противофазе, а именно при соотношение: $u/v = -M_1/M_2$. Такой вид колебаний (см. рис. 3.9 б) можно возбуждать переменным электрическим полем электромагнитной волны в случае разных зарядов атомов 1 и 2; отсюда и появилось название *"оптический фонон"*. Заметим что действием магнитного поля В рассмотренном случае пренебрегают, поскольку магнитное поле волны при малых скоростях движения, согласно законам электродинамики, значительно слабее воздействует на заряды.



Puc. 3.9a

Отклонения атомов в случае акустического (а) и оптического (б) типов поперечных колебаний атомов



Рис. 3.96. Отклонения атомов в случае акустического (а) и оптического (б) типов поперечных колебаний атомов

Для акустической ветви из (3.13) следует, что атомы колеблются приблизительно в одной фазе, а именно при $K \approx 0$ выполняется соотношение: u / v = 1. Такой вид колебаний (см. рис. 3.9 а) можно возбуждать переменным упругим воздействием на кристалл. Он соответствует акустическим колебаниям атомов в длинноволновом приближении сплошной среды, когда атомы движутся согласованно приблизительно в одной фазе; отсюда и появилось название "*акустический фонон*".

Интересен случай когда $K = \pm \pi/a$. В этом случае уравнение (3.15) сильно упрощается и для ω^2 получаются два корня: $\omega^2 \approx 2C/M_{1}$ или $\omega^2 \approx 2C/M_2$. На рис. 3.8 видно, что при $K = \pm \pi/a$ больший корень попадает на оптическую ветвь, а меньший - на акустическую.

Видно, что существует область ω^2 , где нет решений уравнения (3.14), а значит волна не может распространяться в кристалле с двухатомной элементарной ячейкой. Более детальный анализ показывает, что решения уравнения (3.15) для этой области частот отвечают комплексным значениям K. Это соответствует быстрому уменьшению амплитуды волны в среде. Подробнее эти вопросы рассмотрены в [1].

Колебания атомов в многоатомной решетке - можно рассмотреть по той же схеме, что и двухатомной. Однако такое рассмотрение намного труднее с математической точки зрения (потребуется решать большее число уравнений, определитель (3.14) однородной системы будет большего порядка, и т.д.). В результате в случаях, аналогичных рассмотренным выше, для ячейки, содержащей r атомов, получаются r корней уравнения типа (3.14) как для продольной, так и для поперечной волны; часть из них принято считать отвечающим акустической ветви, а другую часть - оптической ветви зависимости $\omega(K)$. Всего получаются три акустические ветви и 3r-3

оптические ветви зависимости $\mathscr{O}(K)$, а в сумме - 3^r ветвей фононного спектра.

Теплоемкость кристаллов

Как уже отмечалось в начале главы, внутренняя энергия (а затем и теплоемкость) кристалла в принципе может быть вычислена путем определения всех частот нормальных колебаний кристалла и определением энергии всех осцилляторов, используя распределение Бозе-Эйнштейна. Если вторая часть задачи трудностей не вызывает, то ее первая часть чрезвычайно сложна в математическом отношении, она решена в настоящее время только для сравнительно простых молекул. Поэтому были найдены упрощенные способы вычисления спектра собственных частот осцилляторов, некоторые из них рассмотрены в данном разделе.

Модель Эйнштейна. В модели Эйнштейна считают, что атомы колеблются независимо друг от друга и что частоты колебаний всех атомов одинаковы. В таком случае для подсчета внутренней энергии кристалла, содержащего Nатомов, достаточно рассмотреть один осциллятор, а затем домножить результат на 3N- число осцилляторов. Пусть каждый осциллятор имеет частоту ω . Средняя энергия, запасенная в таком осцилляторе, вычисляется с использованием распределения Бозе-Эйнштейна (см. том 5):

$$\langle E \rangle = \langle n \rangle \hbar \omega = \hbar \omega / (\exp(\hbar \omega / kT) - 1), \qquad (3.17)$$

где $< n >= 1 / (\exp(\hbar \omega / kT) - 1)$ среднее число квантов энергии, "запасенных" в осцилляторе.

Энергия кристалла, содержащего N_A атомов, тогда вычисляется как $\langle E_{mol} \rangle = 3N_A \langle E \rangle = 3N_A \langle n \rangle \hbar \omega$, а теплоемкость при постоянном объеме - дифференцированием энергии по температуре:

$$C_{\nu} = (\partial E / \partial T)_{\nu} =$$

= $3N_{A}k(\hbar \omega / kT)^{2} \exp(\hbar \omega / kT) / (\exp(\hbar \omega / kT) - 1)^{2}.$ (3.18)

Модель дает хорошее совпадение с экспериментом для температур выше 50-100 К (не слишком близких к абсолютному нулю). График зависимости $C_{\mathfrak{p}}(T)$ приведен на рис. 3.10.



Зависимость теплоемкости C_r от температуры, рассчитанная в рамках модели Эйнштейна для частоты осциллятора, равной $\omega = k\Theta / \hbar$

При $\hbar \omega << kT$ (случай высоких температур) $C_r \approx 3N_A k = 3R$, что соответствует известному закону Дюлонга и Пти. При $\hbar \omega >> kT$ (случай низких температур) $C_r \approx 3N_A k (\hbar \omega / kT)^2 \exp(-\hbar \omega / kT) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, как этого требует третье начало термодинамики. Однако, убывание $C_r(T)$ оказывается более быстрым, чем наблюдают экспериментально $(C_r \approx const T^3)$. Это связано с некорректностью допущений о независимости колебаний отдельных атомов. Известно, что атомы взаимодействуют друг с другом, например (<u>paздел 3.2</u>), в кристалле существуют упругие волны с разной длиной волны, соответствующие коллективным, зависящим друг от друга, колебаниям атомов.

Все же модель Эйнштейна хорошо описывает теплоемкость кристаллов при комнатных и более высоких температурах. Также эта модель идеально подходит для описания теплоемкости отдельных молекул и хорошо подходит для описания вклада оптических фононов (частота которых обычно слабо зависит от волнового вектора) в теплоемкость кристаллов.

Учет коллективных нормальных колебаний атомов значительно уточняет описание теплоемкости при низких температурах. Дело в том, что акустические коллективные колебания имеют более низкие частоты. Энергии

тепловых колебаний порядка kT хватает для их возбуждения. Такие колебания смогут давать вклад в теплоемкость и при низких температурах. Согласно же модели Эйнштейна, все осцилляторы обладают одной сравнительно большой частотой и разностью энергий соседних энергетических уровней $\hbar \omega$, из-за чего переходы с одного уровня осциллятора на другой при низких температурах, если $\hbar \omega >> kT$, будут крайне маловероятны, в таком случае и вклад во внутреннюю энергию и в теплоемкость будет очень мал.

Подход к вычислению энергии колебаний кристалла. Как отмечалось выше, вычисление спектра частот нормальных колебаний является слишком сложной задачей. Поэтому при вычислении энергии колебаний атомов в используют различные упрощения. Чаше кристалле обычно всего разрешенные значения волновых векторов фононов вычисляют по той же схеме как это делалось в теории Ферми-газа или же при выводе распределения Планка (см. том 5), а именно, рассматривают кубический *L*. Затем, характерным размером волновые функции, кристалл c описывающие упругие колебания кристалла, ищут в комплексном виде:

$$f(x, y, z, t) = \exp(i\vec{r}\vec{K} - i\,\omega t)$$
(3.19)

Далее, накладывают периодические граничные условия на вид функций f(x, y, z, t), описывающих упругие колебания кристалла:

$$f(x + L, y, z, t) = f(x, y, z, t);$$

$$f(x, y + L, z, t) = f(x, y, z, t);$$

$$f(x, y, z + L, t) = f(x, y, z, t),$$

(3.20)

которые выполняются, если:

$$\exp(tLK_x) = 1; \quad \exp(tLK_y) = 1; \quad \exp(tLK_z) = 1; \quad (3.21)$$

Тогда волновой вектор \vec{k} может принимать дискретные значения:

$$K = (2\pi n_1 / L; 2\pi n_2 / L; 2\pi n_3 / L);$$
(3.22)

где ^{*n*₁; *n*₂; *n*₃ - целые числа.}

В таком случае на одно разрешенное значение вектора \vec{k} приходится объем *К*-пространства равный $V_s = (2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V$, где $V = L^3$ - объем кристалла. Затем предполагают определенный вид зависимости частоты от волнового вектора \vec{K} . Часто зависимости $\omega(\vec{K})$ вычисляют теоретически (см. раздел 3.2), а иногда и с учетом полученных экспериментально зависимостей $\omega(\vec{k})$. Эти зависимости как правило похожи на приведенные в разделах 3.1 и 3.2. Далее, область разрешенных значений векторов \vec{k} разбивают на участки, в пределах которых $\omega(\vec{k})$ меняется незначительно, чтобы можно было аналогичными формулами, используемым пользоваться в модели Эйнштейна. Затем, как правило численными методами, суммируют вклады от всех участков в вычисляемую физическую величину, например внутреннюю энергию.

В сферически-симметричных случаях (когда ω зависит только от модуля K) удобно пользоваться функцией распределения числа нормальных колебаний по частоте $D(\omega)$, показывающей сколько нормальных колебаний dN приходится на интервал частот $d\omega$ вблизи ω :

$$dN(\omega) = D(\omega)d\omega$$
(3.23)

С помощью *D(w)* можно находить средние значения многих величин, по той же схеме, как это делалось с помощью распределения Максвелла, например:

$$\langle E \rangle = \int E(\omega) D(\omega) d\omega = \int \hbar \omega \langle n(\omega) \rangle D(\omega) d\omega \qquad (3.24)$$

Функция *D*(*w*) обязана удовлетворять условию нормировки:

$$3N = \int D(\omega)d\omega \tag{3.25}$$

требующему, чтобы общее число нормальных колебаний равнялось **3***N*. Рассмотрим применение этого подхода на примере модели Дебая.

Модель Дебая. В рамках модели Дебая считают, что $\omega = Kv$, где vскорость звуковых волн. Такое приближение называется приближением сплошной среды. Ясно, что при таком подходе не удается учесть дисперсию и оптические ветви дисперсионной зависимости фононов (см. <u>раздел 3.2</u>). При этом дополнительно считают, что v- взвешенная скорость, то есть имеющая промежуточное значение между скоростями поперечных и продольных волн, как известно сильно отличающихся друг от друга. Зависимость $\omega(\vec{k})$ является сферически симметричной, что упрощает расчеты. Число разрешенных векторов K, с модулем меньших заданного в таком случае можно найти, разделив объем сферы радиуса $|\vec{k}|_{\rm B}$ Kпространстве на объем, приходящийся на одно разрешенное значение вектора \vec{k} :

$$N_{g} = (4\pi K^{3}/3) / (2\pi/L)^{3} = (L/2\pi)^{3} (4\pi\omega^{3}/3v^{3}) = V\omega^{3} / (6v^{3}\pi^{2})$$
(3.26)

Функцию $D(\omega)$ можно найти из соотношения $dN_{\kappa} = D(\omega)d\omega$. Величину dN_{κ} можно найти налогичным способом, разделив на $(2\pi/L)^3$ величину объема слоя в *K*-пространстве, для которого значения |K| находятся в промежутке [|K|;|K+dK|]. Тогда, с учетом, что $L^3 = V$, получим выражение для $D(\omega)$:

 $D(\omega) = dN_{\kappa} / d\omega = (4\pi K^2 dK) / ((2\pi / L)^3 d\omega) = V\omega^2 / (2v^3 \pi^2)$ (3.27)

Необходимо помнить об условии нормировки. Это условие требует, чтобы общее число осцилляторов равнялось 3N. В рамках модели Дебая просто ограничивают модуль вектора K некоторым максимально возможным значением K_p , которое будучи подставленным в (3.26), даст в левой части N- общее число осцилляторов с данным типом поляризации. Выражая из (3.26) K_p и $\omega_p = \nu K_p$ получаем:

$$\omega_{D} = ((6Nv^{3}\pi^{2})/V)^{1/3};$$

$$K_{D} = ((6N\pi^{2})/V)^{1/3}.$$
(3.28)

Вид функции $D(\omega)$ приведен на рис. 3.11 (кривая 1).



Рис. 3.11. Функция плотности состояний *D*(*w*) в модели Дебая

Значения K_{a} оказываются близкими к π/a , соответствующему границе первой зоны Бриллюэна. Однако следует помнить, что реальная область допустимых значений вектора \vec{k} , совпадающая с первой зоной Бриллюэна, в рамках модели Дебая заменяется на не совпадающую с ней сферу.

Внутренняя энергия, отвечающая всем трем типам поляризации осцилляторов, в рамках теории Дебая вычисляется как интеграл:

$$E = 3\int \hbar\omega n(\omega, T) D(\omega) d\omega = 3\int_{0}^{\omega} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} (\frac{V\omega^{2}}{2\pi^{2}v^{3}}) d\omega =$$

= $\frac{3Vk^{4}T^{4}}{2\pi^{2}v^{3}\hbar^{3}} \int_{0}^{\omega} \frac{x^{3}dx}{\exp(x) - 1}.$ (3.29)

Здесь $x = \hbar \omega / kT_{\rm H}$ $x_D = \omega_D \hbar / kT = \Theta / T$. Через (обозначают температуру Дебая равную:

$$\Theta = \omega_{p} \hbar / k = (v \hbar / k) ((6 N^{3} \pi^{2}) / V)^{1/3}$$
(3.30)

Следует отметить, что интеграл (3.29) можно вычислить только численными методами.

Для вычисления теплоемкости G_{r} следует продифференцировать (3.29) по температуре T:

$$C_{\nu} = \left(\frac{3V\hbar^{2}}{2\pi^{2}\nu^{3}kT^{2}}\right) \int_{0}^{\nu_{0}} \frac{\omega^{4} \exp(\hbar\omega/kT)}{\left(\exp(\hbar\omega/kT) - 1\right)^{2}} d\omega =$$

= $\frac{9Nk^{3}T^{3}}{\Theta^{3}} \int_{0}^{\tau_{0}} \frac{\exp(x)x^{4}dx}{\left(\exp(x) - 1\right)^{2}}.$ (3.31)

Полученный интеграл, как и выражение (3.29), можно вычислить только

численными методами, график зависимости $C_{\nu}(T)$ приведен на рис. 3.12.



Рис. 3.12.

Зависимость теплоемкости $C_r(T)$, рассчитанная в рамках модели Дебая. По оси абсцисс отложена приведенная температура T/Θ

При высоких значениях температуры $C_{\nu}(T)$ стремится к **3***R*-классическому значению (см. задачу 3.4).

При малых температурах $C_{\nu}(T) \approx const \cdot T^3$, покажем это. Примем во внимание, что при $T \to 0_B$ (3.31) $x \to \infty$ и $x_D \to \infty$. Тогда пределы интегрирования в (3.31) можно считать нулем и бесконечностью. Сам же интеграл последней формуле (3.31) окажется равным некоторой константе и из (3.31) зависимость $C_{\nu}(T) \approx const \cdot T^3$, оказывается очевидной.

Закон $C_{\psi}(T) \approx const \cdot T^3$ при $T \to 0$ можно получить из следующих достаточно наглядных соображений. При $T \to 0$ основной вклад в C_{ψ} будет обеспечен акустическими колебаниями (а именно их и описывает модель Дебая) с малыми частотами, такими, что $kT > \hbar \omega = v\hbar K$. В K-пространстве областью таких векторов является сфера, объем которой пропорционален $(kT)^3$. Каждый фонон в среднем будет иметь энергию порядка $(kT)^{\Gamma}$. Тогда получается, что "запас" энергии пропорционален числу нормальных колебаний и средней энергии каждого из них, то есть $(kT)^{4}$. Теплоемкость C_{p} можно найти как производную энергии по температуре:

$$C_{\nu}(T) = (\partial E / \partial T)_{\nu} \approx const \cdot T^{3}$$
(3.32)

Таким образом модель Дебая сравнительно хорошо описывает зависимость $C_{p}(T)$ и при низких температурах. Поэтому часто ее используют для приближенного вычисления вклада в теплоемкость от акустических ветвей дисперсионной зависимости фононов, особенно при очень низких температурах. Также ее используют для прогнозирования рассеяния излучений веществом, взаимодействия нейтронов и фотонов с фононами. Для каждого вещества подобрана по сопоставлению с опытными данными о его теплоемкости своя индивидуальная температура Дебая, приводимая в различных справочниках [5].

Для приближенной аппроксимации оптических ветвей дисперсионной зависимости фононов часто используют модель Эйнштейна или строят модели, похожие на рассмотренную модель Дебая, изменяя в ней зависимость $\mathcal{O}(\vec{K})$ и последующие математические вычисления.

Ангармоническое приближение

В предыдущих разделах (3.1-3.3) кристалл рассматривался как невзаимодействующих осцилляторов. совокупность В ЭТОМ случае потенциальная энергия возрастает пропорционально квадрату отклонения осциллятора от положения равновесия, а параметры, описывающие жесткость решетки не меняются при увеличении отклонений осцилляторов равновесия. Это OT положения подход называют гармоническим приближением. Такие модели позволяют вычислить теплоемкость кристалла, но не позволяют вычислять многие другие параметры кристалла, связанные с взаимодействием фононов друг с другом, например теплопроводность. Заметим, что гармоническая модель не предусматривает взаимодействия осцилляторов - фононов друг с другом, так как они изначально выбираются

как отвечающие нормальным, невзаимодействующим колебаниям. Как увидим далее, объяснение зависимости модулей упругости от температуры и теплового расширения требует учета ангармонических поправок, учитывающих отклонение ОТ квадратичного закона изменения потенциальной энергии при отклонения осцилляторов от положения равновесия.

Тепловое расширение кристаллов. Все кристаллы (и жидкости, за очень малыми исключениями) при увеличении температуры в той или иной степени расширяются. Природа этого явления при детальном рассмотрении достаточно сложная. Считают, что тепловое расширение связано с увеличением средних расстояний между атомами кристалла, что может быть обусловлено многими причинами, в том числе асимметричной зависимостью потенциальной энергии от смещения атомов из положения равновесия, изменениями величин сил взаимодействия между атомами при увеличении перегруппировками температуры, разных атомов, изменением преимущественных ориентаций их электронных облаков и некоторыми другими причинами. В данном разделе мы рассмотрим в основном первую причину, поскольку она как правило является самой главной и поскольку анализ других причин очень сложен для учебника.

Прежде всего отметим, что тепловое расширение не удается объяснить в рамках рассмотренных в предыдущих разделах гармонических приближений, согласно которым возвращающая сила пропорциональна смещению атома из положения равновесия, а потенциальная энергия имеет квадратичную зависимость от смещения.





Зависимость потенциальной энергии ^{*U*(*r*)} взаимодействия двух атомов от

расстояния / между ними в рамках различных приближений

Рассмотрим реальную зависимость потенциальной энергии U(r)взаимодействия двух атомов от расстояния между ними (линия 1 на рис. 3.13), и эту же зависимость в случае гармонического приближения (линия 2 на рис. 3.13). В последнем случае при увеличении амплитуды колебаний атомов среднее расстояние между ними, совпадающее с минимумом потенциальной энергии и положением равновесия, не меняется, а значит и нет теплового расширения. Если же рассмотреть реальную зависимость U(r), то видно, что из-за ее асимметричности при увеличении энергии (и амплитуды) колебаний, обусловленном увеличением температуры, среднее расстояние между атомами несколько увеличится. Степень этого увеличения определяется отклонением зависимости U(r) от симметричной. Чтобы учесть эту асимметричность, надо раскладывать U(r) в ряд, содержащий более высокие степени $(r - r_0)^3$.

$$U(r) = U(r_0) + c(r - r_0)^3 + g(r - r_0)^3 + \dots$$
(3.33)

Можно показать (см. Задачу 3.5), что при достаточно высоких температурах, когда справедливо классическое распределение Больцмана, учет последнего слагаемого в (3.33) позволяет получить, что

$$< r > r_0 + [3gk/(3c^2)]T$$
 (3.34)

Этот результат соответствует часто используемым для прикладных расчетов эмпирическим законам о тепловом расширении тел при температурах вблизи комнатной:

$$l(T) = l_0 (1 + \alpha (T - T_0)), \qquad (3.35)$$

Здесь l_0 - длина тела при $T = T_0$, а l(T)- длина тела при заданной температуре T. Параметр α называют коэффициентом линейного теплового

расширения или просто коэффициентом теплового расширения, который в физике определяется как:

$$\alpha = (1/l)(dl/dT), \tag{3.36}$$

Разработано несколько простых и очень точных методов экспериментального определения α . Самыми распространенными из них являются точное определение зависимости длины образца (дилатометрия) при его нагреве и определение температурной зависимости параметра решетки или же межплоскостного расстояния $d(T) = const \cdot l(T)$ методами, рассмотренными в главе 1 (рентгеновская дилатометрия). По измеренной зависимости l(T)или d(T) по формуле (3.36) вычисляют α .

Значения *а*дают информацию о точности гармонического приближения для описания процессов колебаний атомов в данном веществе при разных температурах и о параметрах *С* и *^g*, что важно для развития теории твердых тел. Кроме того, любая перестройка структуры вещества, любое изменение сил взаимодействия в веществе изменяют α . Поэтому точное измерение *а*(*T*)_{широко} используется в физике и технике как простой метод определения температур фазовых переходов, подбора оптимальных термообработок, контроля состава и качества материалов и т.д. Такие показывают, исследования что можно считать ²² независящим ОТ температуры только в сравнительно небольших (порядка 100-200 К) диапазонах температур, в которых не происходит фазовых превращений. Заметим, что *а*заметно изменяется в области низких температур (1-100 К) [6-8].

Величина α для большинства веществ при T = 200 - 500 Kимеет порядок $10^{-5} K^{-1}$. Параметр α аномально мал и составляет менее $10^{-6} K^{-1}$ для некоторых железо-никелевых, так называемых инварных, сплавов при T = 200 - 500 K, что широко используется в технике [6-8], когда надо изготовить деталь с минимально меняющимися при нагреве размерами,

например маятник часов или заплавляемые в стекло контакты вакуумных ламп.

Заметим, что в случае квадратичной зависимости U(r) в (3.33) величина второй производной $d^2U(r)/dr^2$, равная 2си также равная параметру Cформул (3.6), (3.11) имеет одно и то же значение при любых r. В случае реальной зависимости U(r), изображенной на рис. 3.13, кривизна кривой а также связанные с ней величины $d^2U(r)/dr^2$ и параметра "жесткости" Cформул (3.6), (3.11), будут уменьшаться при возрастании r. Модули упругости, зависящие от C, при этом должны уменьшаться при увеличении среднего значения r, возрастающего при увеличении температуры. В этом одна из главных причин уменьшения модулей упругости при увеличении температуры.

При распространении фононов в кристалле одни участки кристалла сжимаются, другие расширяются, при этом согласно рис. 3.13, в "сжатых" участках Соказывается больше, чем в "растянутых" - получается модуляция величины Супругими полями фонона. На такой модулированной решетке возможна дифракция частиц, движущихся в кристалле, приводящая к их дополнительному рассеиванию, уменьшению их длины свободного пробега и уменьшению теплопроводности вещества.

Теплопроводность кристаллов. Коэффициент теплопроводности K определяется как количество тепловой энергии ΔW переданное через единицу площади вещества за единицу времени Δt при единичном градиенте температуры dT/dx (см. рис. 3.14).

$$\Delta W = \Delta S \Delta t \left(\frac{dT}{dx} \right) \kappa \tag{3.37}$$

Данная формула используется и для экспериментального определения коэффициента теплопроводности веществ; при этом измеряют все входящие в нее величины для подсчета *к*. Схема установки приведена на рис. 3.14.


Рис. 3.14.

Схема установок для экспериментального определения коэффициента теплопроводности веществ для случаев малого (а) и большого (б) коэффициентов теплопроводности

Экспериментальные данные для диэлектриков показывают, что κ увеличивается при повышении T от температуры абсолютного нуля; κ имеет при температуре 30-50 К размытый максимум и при дальнейшем увеличении температуры κ убывает. При сравнительно высоких температурах (порядка температуры Дебая) коэффициент теплопроводности убывает как 1/T.

Теоретическое объяснение такой зависимости в диэлектриках основано на предположении, что в диэлектриках энергию переносят фононы, которые как упругие волны движутся в идеальной решетке свободно и меняют направление своего движения лишь при взаимодействии с несовершенствами кристаллической решетки. Такими несовершенствами могут быть границы зерен или блоков, другие дефекты кристаллической структуры (см. главу 2), неоднородные деформации кристаллической решетки, приводящие К модуляции упругих свойств кристаллической решетки. Роль последних следует обсудить особо, поскольку именно ими объясняют механизм взаимодействия фононов друг другом, похожий С на механизм взаимодействия фотона и фонона, рассмотренный в разделе 3.1.

В рассмотренных в <u>разделах 3.1</u>-3.3 моделях кристалл рассматривается как совокупность невзаимодействующих осцилляторов; это давало возможность пользоваться теорией Бозе-газа для описания тепловых свойств кристалла. Такое приближение оправдано, если силы, возвращающие смещенный атом в положение равновесия, линейно зависят от смещений, то есть упругие константы не зависят от смещений атомов. Обычно эти

предположения, называемые гармоническим приближением, выполняются только приближенно (см. начало этого раздела). Именно благодаря отклонениям от гармонического приближения можно объяснить физические механизмы взаимодействия двух фононов, которые, согласно теории распространения упругих волн, в линейной однородной среде не должны вообще взаимодействовать друг с другом.

Возможность взаимодействия двух фононов объясняется следующим образом. Пусть через кристалл распространяется фонон, он деформирует кристаллическую решетку с периодом равным длине его волны A. Тогда, согласно изложенным в начале этого раздела рассуждениям, в кристалле появится модуляция упругих постоянных с таким же периодом модуляции, напоминающая дифракционную решетку (см. рис. 3.1). Второй фонон, такую "дифракционную решетку", распространяясь через может дифрагировать на ней. В результате он изменит направление своего движения, причиной чего стал первый фонон, создавший своеобразную дифракционную решетку. В таком случае говорят о взаимодействии, столкновении двух фононов. Необходимым условием такого столкновения "нелинейный эффект" является свойств искажение упругих кристаллической решетки при прохождении через нее фонона. Поэтому и процессы принято считать столкновения фононов проявлением "ангармонических, нелинейных" свойств взаимодействий в кристалле.

Рассмотрение фононов как редко взаимодействующих частиц почти идеального Бозе-газа позволяет при расчете коэффициента теплопроводности использовать формулу, полученную для идеального газа (см. том 2):

$$\kappa = C_{\nu} < \nu > l_{\mathcal{A}}$$
(3.38)

В этой формуле C_{p} - теплоемкость единицы объема газа при постоянном объеме (у нас - Бозе- газа); < v >- средняя скорость молекул газа (у нас - скорость упругих волн - групповая скорость бозонов); l_{q} - эффективная длина свободного пробега молекул газа (у нас - бозонов).

Величина ^{*l*} зависит от частоты столкновений "переносчиков" теплоты и, что самое главное, от того, насколько данный вид столкновений изменяет картину переноса энергии "переносчиками" теплоты. Очевидно, что столкновения, приводящие к отклонению частиц, переносящих энергию, на малый угол (см. рис. 3.15 а) слабее влияют на перенос теплоты и величину ^{*l*} , чем процессы, приводящие к сильной переориентации направления движения частицы (см. рис. 3.15 б).



Рис. 3.15.

Схема движения частицы, испытывающей при столкновениях отклонения на малые (а) и большие (б) углы

Столкновения фононов вида $\vec{k_1} + \vec{k_2} \rightarrow \vec{k_3}$ и $\vec{k_1} + \vec{k_2} \rightarrow \vec{k_3} + \vec{k_4}$ (см. также рис. 3.16), при которых выполняется закон сохранения энергии и импульса фононов, также оказывают малое влияние на уменьшение величины **к**. Их принято называть нормальными процессами (или *N*-процессами).



Рис. 3.16.

Схемы столкновения фононов вида $\vec{k_1} + \vec{k_2} \rightarrow \vec{k_3}(a)$ и $\vec{k_1} + \vec{k_2} \rightarrow \vec{k_3} + \vec{k_4}(b)$, при которых выполняется закон сохранения импульса фононов

Это название связано с тем, что суммарный импульс фононов $\bar{k_1} + \bar{k_2}$ при таких процессах сохраняется; как следствие сохраняется направление

движения столкнувшегося коллектива фононов как целого и связанное с ним направление переноса связанной с ними тепловой энергии.

В кристалле возможны столкновения фононов вида $\vec{k_1} + \vec{k_2} \rightarrow \vec{k_3} + \vec{G}$ (см. также рис. 3.17), где \vec{G} (вектор обратной решетки, для которых закон сохранения импульса в обычной записи (без учета вектора \vec{G}) не выполняется.



Рис. 3.17. Схема процесса переброса

При таких столкновениях суммарный импульс фононов $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ оказывается за границей первой зоны Бриллюэна, и к импульсу системы фононов добавляется импульс \vec{G} , полученный от кристаллической решетки. В результате вектор родившегося фонона \vec{k}_3 имеет направление распространения, сильно отличающееся от направления суммарного импульса фононов $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$. Именно такие процессы, при которых в ходе одного столкновения происходит сильное изменение направления движения системы фононов и связанное с ним направление переноса тепловой энергии, оказывают очень сильное влияние на теплопроводность. Их принято называть процессами переброса (или U-процессами).

Заметим, что для появления процесса переброса значения $|\vec{k}_1|_{\rm H} = |\vec{k}_2|$ должны быть достаточно большими порядка $|\vec{G}/4|_{\rm H}$ более. Такие процессы происходят при сравнительно высоких температурах, когда велика

вероятность встретить фонон с большими значениями волнового вектора и энергии.

Оценим температурную зависимость коэффициента теплопроводности при высоких температурах. В этом случае С_упримерно постоянна, число фононов с $|\vec{k}| > |\vec{G}/4|$ достаточно велико. Тогда длина свободного пробега пропорциональной вероятности обратно окажется столкновения С упомянутыми фононами. Такая вероятность пропорциональна их числу, или температуре Т, поскольку при высоких температурах согласно разделу 3.3, число фононов пропорционально температуре. В итоге получается, что при $\kappa(T) = const / T$ температурах что наблюдается высоких И экспериментально.

Оценим температурную зависимость коэффициента теплопроводности (при низких температурах. В этом случае C_{γ} пропорциональна T^{3} (см. <u>раздел</u> <u>3.3</u>) число фононов с $|\vec{k}| > |\vec{G}/4|$ очень мало, пропорционально $\exp(-|\vec{G}|^{\frac{1}{2}}v/4kT)_{u}$ при $T \rightarrow 0$ стремится к нулю. Тогда l_{q} должна была бы стремиться к бесконечности, но этого не происходит, поскольку начинает сказываться рассеяние фононов на структурных неоднородностях (дефектах, границах зерен и т.п.). Тогда l_{q} определится в основном концентрацией дефектов, не зависящей от температуры. В этом случае можно считать, что l_{q} не зависит от температуры, а $C_{\gamma}(T)$ пропорциональна T^{3} . Тогда $\kappa(T)$ пропорционален T^{5} , что наблюдается экспериментально.

Таким образом удается теоретически объяснить зависимость коэффициента теплопроводности $\kappa(T)$ от температуры, изображенную на рис. 3.18. Главными ее особенностями являются наличие максимума при температурах 20-50 К и уменьшение $\kappa(T)$ как при высоких, так и при низких температурах.



Рис. 3.18.

Схематическая зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для кристаллических диэлектриков

В данном разделе мы рассмотрели вклад фононов в процессы теплопроводности. Тепловую энергию могут переносить и свободные электроны, которых очень много в веществах, называемых проводниками (см. <u>раздел 4.2</u>). Как правило, свободные электроны обеспечивают в проводниках даже больший вклад в теплопроводность, чем фононы. Подробнее о вкладе электронов проводимости в теплопроводность можно прочитать в [1].

Электронные состояния в твердых телах

Подходы к вычислению электронных состояний в твердых телах. Каждый электрон в кристалле движется в сложном поле, создаваемом ядрами и движущимися электронами. Решить в таком случае уравнение Шредингера для электрона в кристалле и найти тем самым систему энергетических состояний электрона очень сложно и в настоящее время не удается. Поэтому для решения этой задачи используют различные упрощающие приближения.

Во-первых, рассматривают движение только внешних электронов в потенциале ионных остовов, содержащих ядро атома и электроны внутренних подоболочек. В таком случае необходимо также решить уравнение Шредингера для электрона, но в более слабом потенциале ионных остовов, что значительно легче. Однако с помощью и этого подхода к настоящему времени удалось решить только очень упрощенные задачи такого движения электрона, в основном не трех, а одномерные. Ниже

рассмотрены результаты решения одной из них (модель Кронига-Пенни) об одномерном движении электрона в периодическом потенциале.

Во-вторых, рассматривают два наиболее распространенных частных случая: 1) приближение сильной связи и 2) приближение почти свободных электронов.

приближения сильной В рамках связи считают, ЧТО энергия взаимодействия электрона со своим атомом много больше, чем энергия взаимодействия с другими атомами. Иными словами, электроны сильно связаны со своим атомом, на который другие атомы оказывают малое влияние своими электромагнитными полями, ЛИШЬ расщепляя ИХ энергетические уровни. Подобным образом уровни атома расщепляются под воздействием внешнего магнитного поля (эффект Зеемана). В таком случае взаимодействие атомов друг с другом незначительно изменяет картину энергетических уровней электронов изолированного атома.

В рамках приближения почти свободных электронов считают, что электрон движется "почти свободно" в слабом потенциале ионных остовов, который рассматривают как малое возмущение. В таком случае кинетическая энергия электрона намного превосходит энергию взаимодействия этого электрона с ионами. В настоящее время это самый удачный подход, как с научной, так и с методической точки зрения, поскольку позволяет наглядно объяснить почти все важные для практики и наблюдаемые на опыте закономерности и эффекты.

В этой главе мы рассмотрим и приближение сильной связи, и модель Кронига-Пенни, но главный упор будет сделан именно на приближение почти свободных электронов.

Модель Кронига-Пенни. В модели Кронига-Пенни рассматривается одномерное движение электрона в периодическом потенциале простой формы: в одномерной потенциальной яме ширины L на одинаковом расстоянии aдруг от друга располагаются потенциальные прямоугольные барьеры; высота каждого из них V, а ширина b(см. рис. 4.1). Ясно, что такая

форма потенциальных барьеров далека от реального потенциала ионных остовов, схематически изображенной на рис. 4.1 сплошными тонкими кривыми. Однако, даже такая грубая модель в состоянии предсказать основные закономерности энергетического спектра движущихся в кристалле электронов.



Рис. 4.1а.

Вид потенциальной энергии в рамках модели Кронига-Пенни (а) и схематическое распределение разрешенных значений энергии *Е* по шкале энергии (б).



Рис. 4.1б.

Вид потенциальной энергии в рамках модели Кронига-Пенни (а) и схематическое распределение разрешенных значений энергии E по шкале энергии (б).

Уравнение Шредингера для электрона, находящегося в такой потенциальной яме, может быть решено приближенными методами [1,2]. В результате получается, что энергия E электрона может принимать не все значения, а именно, на шкале E имеются участки с разрешенными значениями энергии и участки запрещенных значений энергии (см. рис. 4.1). Промежуток на шкале E, в котором нет разрешенных значений E, называют

запрещенной энергетической зоной (или запрещенной энергетической полосой), а промежуток, в котором имеются разрешенные значения E, называют разрешенной энергетической зоной (или разрешенной энергетической зоной).

Интересно проследить, как меняется распределение электронов по уровням при увеличении высоты и ширины потенциальных барьеров на рис. 4.1 (а).

При отсутствии барьеров задача аналогична задаче о движении электрона в одномерной потенциальной яме шириной L_{c} периодическими граничными условиями для волновой функции Ψ . Эта задача была рассмотрена в томе 5. Распределение значений энергии электрона по шкале показано на рис. 4.1 (б). Разрешенные значения энергии распределены по шкале без больших "пробелов".

Если барьеры настолько высокие и широкие, что туннелированием электрона сквозь них можно пренебречь, то задача аналогична задаче о движении электрона в одномерной потенциальной яме шириной a - b. Электрон окажется локализованным в этой маленькой потенциальной яме (как бы у "своего" атома). Эта задача была рассмотрена в томе 5. Распределение значений энергии электрона по шкале E показано на рис. 4.1 (б); разрешенные значения - изолированы друг от друга.

При промежуточных значениях высот и ширин барьеров на рис. 4.1 (а) значения E вычисляют приближенными методами [1]. Разрешенные значения распределены в таких случаях как на рис. 4.1 (б). На этом же рисунке показано, как при увеличении высот барьеров изменяются положения границ разрешенных и запрещенных энергетических зон, а именно запрещенные зоны расширяются за счет разрешенных. В пределе при почти полной непроницаемости потенциальных барьеров разрешенная зона сужается почти до одиночного уровня. Такая ситуация характерна для изолированных атомов, в таком случае электрон локализован вблизи своего атома; это соответствует приближению сильной связи.

Приближение сильной СВЯЗИ. Это приближение, называемое приближением сильной связи, базируется на предположении, что энергия связи электрона в данном атоме больше энергии взаимодействия этого электрона с полями, создаваемыми другими атомами. В таком случае электронные состояния в конденсированном веществе (кристаллах и электронными жидкостях) должны иметь сходство С состояниями изолированных атомов, поскольку взаимодействие атомов друг с другом не сможет радикально изменить систему электронных состояний атома.

Приближение сильной связи хорошо описывает систему энергетических уровней электронов в случае атомов, хорошо удерживающих свои электроны, например в ионных и ковалентных кристаллах. Примерный вид системы уровней можно предсказать, вспомнив, что атомы воздействуют друг на друга создаваемыми ими электрическими и магнитными полями и что эти поля приводят к расщеплению отдельного вырожденного уровня атома на несколько подуровней. В таком случае вместо одиночных уровней изолированных атомов в конденсированном веществе должен получиться большой набор уровней в некотором диапазоне энергий. Такой набор принято называть энергетической полосой или разрешенной энергетической зоной.

Рассмотрим сначала Матомов, расположенных далеко друг от друга. Тогда взаимодействием атомов можно пренебречь и считать, что каждый из них имеет определенные значения энергии уровней, одинаковые для каждого №атомов 2N кратно Уровни всей системы окажутся ИЗ атомов. вырожденными (2 появляется из-за учета спина). При сближении атомов энергия уровней будет уменьшаться за счет уменьшения энергии атомов изза их взаимного притяжения. Кроме того, уровни будут расщепляться и тем сильнее, чем ближе находятся атомы, поскольку создаваемые ими поля возрастают при приближении к атому. При расстоянии между атомами порядка периода кристаллической решетки должен наблюдаться минимум энергии уровней, поскольку дальнейшем сближении при атомы

отталкиваются, и энергия их взаимодействия сильно возрастает (см. <u>разд.</u> <u>3.4</u>). В таком случае зависимость энергии уровней атомов в зависимости от расстояния между ними будет иметь вид схематически изображенный на рис. 4.2. Очевидно, что наибольшему расщеплению подвергнутся уровни, соответствующие внешним валентным электронам.



Рис. 4.2.

Зависимость энергии уровней атомов в зависимости от расстояния *«*между ними.

По рис. 4.2 рисунку видно, что общее число состояний электронов, отвечающих невырожденному уровню и принадлежащих N атомам, как изолированным, так и сформировавшим кристалл, сохраняется и оказывается равным 2N (двойка появляется из-за учета спина электрона, из-за чего каждому невырожденному уровню отвечают два состояния - с разной ориентацией спина электрона). Таким образом, число состояний в одной зоне оказывается равным 2N.

Число состояний, отвечающих одному уровню изолированного атома, может быть равно не двум, а большему числу в случае вырождения этого уровня (как это происходит в случае p-состояний атома водорода). Тогда общее число состояний окажется равным 2N, умноженному на кратность вырождения этого уровня изолированного атома, то есть кратным 2N.

Взаимодействие между атомами, если оно значительно, может привести к перекрытию двух отдельных зон, в таком случае получится одна зона с числом электронных состояний равным сумме этих состояний в перекрывшихся зонах. И в этом случае число электронных состояний окажется кратным 2N.

Модель почти свободных электронов. Существует большая группа кристаллических веществ, например металлических, в которых внешние электроны атомов "обобществляются" и могут относительно свободно перемещаться по кристаллу. В этом случае очень удачной оказывается модель почти свободных электронов, в рамках которой считают, что электроны в кристалле движутся внутри потенциальной ямы размером с кристалл в слабом поле периодически расположенных ионных остовов, которое можно рассматривать как малое возмущение.

В качестве первого приближения для описания поведения электронов в кристалле полем ионных остовов пренебрегают и используют модель электронного Ферми-газа, подробно рассмотренную в томе 6 данного курса. В виду особой важности этой модели рассмотрим вкратце основные выводы этой теории, называемой еще приближением свободных электронов.

Систему электронных состояний в пространстве волновых векторов электронов получают в результате решения уравнения Шредингера для трехмерного потенциального ящика кубической формы с ребром длины *L* (см. том 5). В случае периодических граничных условий для волновой функции Ψ система электронных состояний имеет допустимые значения волнового вектора $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$:

$$k_{x} = 2\pi n_{1} / L; \quad k_{y} = 2\pi n_{2} / L; \quad k_{z} = 2\pi n_{3} / L;$$
 (4.1)

где $n_1; n_2; n_3$ - целые числа. Заметим, что шаг изменения величин $\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z$ оказывается достаточно мелким из-за большой величины L. Поэтому

функции зависящие от $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ далее рассматриваются как непрерывные функции \vec{k} .

Волновые функции электронов имеют вид:

$$\Psi = A \exp(i\vec{k} \vec{r}), \qquad (4.2)$$

_T_T_E $A = (2\pi / L)^{3/2}$

Кинетическая энергия электронов (их потенциальная энергия равна нулю) вычисляется по формуле:

$$E = p^2 / 2m = (\hbar k)^2 / 2m = (\hbar^2 / 2m)(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$
(4.3)

При температуре T = 0 К все N электронов стремятся занять состояния с самыми малыми значениями E, соблюдая принцип Паули (не более 1 электрона на одно состояние). В таком случае в k-пространстве занятые состояния окажутся внутри шара радиуса k_F . Поверхность этого шара называется поверхностью Ферми, а отвечающая ей энергия электронов энергией Ферми. Энергия Ферми зависит от концентрации свободных электронов n и вычисляется по формуле:

$$E_{F} = (\hbar^{2} / 2m)(3\pi^{2}n)^{2/3}$$
(4.4)

При увеличении температуры вероятность заполнения состояний электронами задается функцией занятости состояний, имеющей вид:

$$f(E) = 1 / \{ \exp((E - E_F) / kT) + 1 \}$$
(4.5)

График этой функции при различных температурах приведен на рис. 4.3.



Рис. 4.3.

Функция заполнения состояний электронами Ферми-газа при различных температурах.

Следует отметить, что для всех металлов при всех температурах, включая температуру их плавления, энергия Ферми в 50-200 раз превосходит величину kT. Поэтому электронный газ в металлах рассматривают как сильно вырожденный электронный Ферми-газ. Энергия Ферми при увеличении температуры незначительно увеличивается и задается формулой:

$$E_{F}(T) = E_{F}(0) \{ 1 - (\pi^{2}/12)(kT/E_{F}(0))^{2} \}$$
(4.6)

Таким образом, увеличение температуры ведет к незначительному размытию поверхности Ферми в *k*-пространстве.

Потенциал ионных остовов в модели почти свободных электронов рассматривается как периодическая функция с периодами, соответствующими параметрам кристаллической решетки, для нее выполняется соотношение:

$$U(x + an_1, y + bn_2, z + cn_3) = U(x, y, z)$$
(4.7)

Принято считать, что потенциал ионных остовов имеет большую величину только в очень малой области вблизи центра ионов из-за эффекта экранирования заряда ядра электронами ионного остова. Поэтому потенциал ионных остовов рассматривают как малое возмущение.

Существует теорема Блоха, согласно которой вид волновой функции (4.2) при появлении периодического поля с потенциальной энергией вида (4.7) изменяется в соответствии с формулой:

$$\Psi = u_k(\vec{r}) \exp(ikr) \tag{4.8}$$

где $u_t(\vec{r})$ периодическая функция, зависящая от \vec{k} и \vec{r} и имеющая те же периоды, что и потенциальная энергия ионных остовов $U(\vec{r})$. В приближении почти свободных электронов считают, что почти во всем пространстве внутри кристалла $u_t(\vec{r})$ близка к единице, и только в малых областях "внутри" ионных остовов она заметно отличается от единицы.

Учет периодического поля ионных остовов в модели почти свободных электронов приводит к изменению зависимости энергии электрона от волнового вектора, в частности от его направления в кристалле. Из-за этого

поверхность Ферми перестанет быть сферической и приобретет более сложную форму, однако она останется центрально симметричной, так как в кристалле для зависимости энергии электрона от \vec{k} выполняется соотношение: $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$.

Покажем, что наиболее значимые особенности функции E(k) наблюдаются вблизи границы зоны Бриллюэна (см. <u>разд. 1.3</u>). Для наглядности рассмотрим простую кубическую кристаллическую решетку с периодом *a*. Пусть электрон движется по направлению [100] и имеет волновой вектор $\vec{k} = (k;0;0)$ (см. рис. 4.4 а). Если бы мы пренебрегли полями ионных остовов, то получили бы квадратичную зависимость энергии от волнового вектора, изображенную на рис. 4.4 (б).



Рис. 4.4а.

Схема распространения электронных волн в кубической кристаллической решетке с периодом ⁴ и образования стоячей волны в этой решетке (а). Зависимость энергии электрона от его волнового вектора в модели свободных электронов и в модели почти свободных электронов (б)



Рис. 4.4б.

Схема распространения электронных волн в кубической кристаллической решетке с периодом *а* и образования стоячей волны в этой решетке (а). Зависимость энергии электрона от его волнового вектора в модели свободных электронов и в модели почти свободных электронов (б)

Электрон, как известно, обладает волновыми свойствами, в частности имеет длину волны де-Бройля равную $\lambda_s = 2\pi \hbar/P = 2\pi/k$. При $\lambda_s = 2a_{\rm или}$, что то же самое $k = \pi/a$, выполняется условие интерференционного усиления волн, рассеянных на ионах в направлении противоположном оси α . В самом деле, оптическая разность хода волн, рассеянных соседними атомами, равна 2^a , при $k = \pi/a$ на ней в точности уложится целое число длин волн де-Бройля электрона. Тогда появится интенсивная отраженная волна, которая будет интерферировать с волной падающей, что приведет к образованию стоячей волны.

Стоячая волна может иметь пучности либо "на узлах" кубической решетки, либо в точности "посередине" между ними (см. рис. 4.4 а). Заметим, что пучности не могут располагаться в других точках, так как в таком случае нарушилась бы симметричность расположения пучностей электронного облака относительно кристаллической решетки (это недопустимо, так как тогда неизбежно нарушается изначально предполагавшаяся симметричность кристалла в целом).

Известно, что с квадратом модуля волновой функции электрона связана плотность вероятности обнаружения электрона и средняя электронная плотность в кристалле. Очевидно, что при расположении пучностей стоячей волны (и волновой функции электрона, и максимумов электронной плотности) в месте ионов кристаллической решетки кулоновская энергия взаимодействия отрицательно заряженного электронного облака с положительно заряженными ионами будет меньше, чем при расположении пучностей стоячей волны между ионами кристаллической решетки. Таким образом при $k = \pi / a$ должно наблюдаться не одно, а два существенно различных значения функции E(k). Учтя непрерывность E(k) при всех остальных значениях k, можно схематически провести график зависимости E(k), как на рис. 4.4 б.

Этот результат можно обобщить и на электроны с волновым вектором не параллельным [100] (см. рис. 4.4 а). Тогда при попадании конца вектора \vec{k} на границу зоны Бриллюэна, согласно <u>(1.20)</u>, будет выполняться условие Вульфа-Брегга <u>(1.19)</u>, и будет формироваться интенсивная отраженная волна. В этом случае можно показать, что произойдет формирование стоячих волн, аналогичное рассмотренному выше, а это приведет к разрыву зависимости $\vec{E}(\vec{k})$ при попадании конца вектора \vec{k} на границу зоны Бриллюэна. Таким образом, на границе зоны Бриллюэна должен наблюдаться разрыв зависимости $\vec{E}(\vec{k})$.

Как было показано в <u>разд. 3.3</u>, число состояний в зоне Бриллюэна равно 2N (при учете спина электрона). Оно равно числу состояний в энергетической зоне.

Заметим, что точке 1 на рис. 4.4 б соответствуют состояния электронов с наибольшей электронной плотностью вблизи ионного остова; близкую к этой форму имеют состояния *s*-электронов изолированных атомов. Таких состояний у коллектива *N* изолированных атомов будет 2N, что в точности соответствует числу состояний в зоне Бриллюэна. Точке 2 на рис. 4.4 (б) соответствуют состояния электронов с наименьшей электронной плотностью вблизи ионного остова, близкую к этой форму имеют состояния p-электронов изолированных атомов. Считают, что точке разрыва функции E(k) соответствует окончание заполнения состояний, напоминающих *s*-состояния, и начинается заполнение состояний близких к p- состояниям. Энергии этих состояний должны заметно отличаться.

Таким образом, согласно как модели сильной связи, так и модели почти свободных электронов, на шкале энергий электронов имеются участки разрешенных и запрещенных значений энергии - так называемые разрешенные и запрещенные зоны, причем число состояний в каждой разрешенной зоне кратно удвоенному числу атомов кристалла. В пространстве волновых векторов разрешенным значениям \vec{k} отвечают точки,

заполняющие, согласно (4.3), это пространство как кубические кирпичики с ребром $2\pi/L$. Эти точки при больших размерах кристалла располагаются очень густо, поэтому при рассмотрении электронных состояний такой дискретностью пренебрегают: поверхность Ферми, в частности, рассматривают как гладкую поверхность, функцию плотности состояний считают гладкой, а не ступенчатой и т. д.

Динамика электронов в кристаллической решетке. Важнейшим и неожиданным результатом квантовой теории является вывод, что учет периодического потенциала кристаллической решетки не меняет радикально картину движения электрона по сравнению его движением в свободном пространстве. Покажем это.

Отметим, что при рассмотрении движения электронов в кристалле следует учитывать соотношение неопределенности, согласно которому:

$$\delta x \delta p_x \ge \hbar/2 \tag{4.9}$$

В таком случае можно говорить о нахождении электрона в некоторой области пространства размера порядка δx , движущемуся со скоростью, имеющей значение в диапазоне порядка $\hbar/2m\delta x$. Связанный с импульсом волновой вектор электрона должен тогда также иметь некоторую неопределенность $\delta k \approx 1/(2\delta x)$. Поскольку волновой функцией свободного электрона является плоская волна вида:

$$\Psi = A \exp(ikr) \tag{4.10}$$

то электрону, имеющему значения ^{*б* k} в некотором диапазоне, согласно теории волн, будет соответствовать волновой пакет. Скорость распространения максимума амплитуды волнового пакета, так называемая групповая скорость, определяется как:

$$w_{\mu} = (\partial \omega / \partial k) = (\partial E / \partial p) = (1 / \hbar)(\partial E / \partial k)$$
(4.11)

Эта скорость и характеризует процесс перемещения волнового пакета и связанной с ним области пространства, где вероятность встретить электрон будет наибольшей. На рис. 4.4 групповая скорость соответствует тангенсу

наклона касательной (умноженному на \hbar) к графику зависимости E(k). На границе зоны Бриллюэна, где происходит образование стоячей волны и нет переноса энергии волной, групповая скорость равна нулю и графикE(k) в точке $k = \pi/a$ должен иметь горизонтальную касательную. В таком случае функция E(k) должна иметь хотя бы одну точку перегиба (см. рис. 4.4 б).

Понятие групповой скорости обобщается и на трехмерное распределение состояний: в трехмерном \vec{k} - пространстве вектор групповой скорости задается как градиент функции $E(\vec{k})/\hbar$. Он перпендикулярен поверхности Ферми [2].

Рассмотрим движение электрона как классической частицы под действием внешней силы \vec{F} . Вычислим, как будет изменяться \vec{v}_{g} . Для этого вычислим производную \vec{v}_{g} по времени (аналог ускорения в классической механике) для простого случая, когда как вектор силы \vec{F} , так и групповой скорости \vec{v}_{g} направлен вдоль одной прямой. Тогда для проекций \vec{F} и \vec{v}_{g} на эту ось получим:

$$\frac{\partial v_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left((1/\hbar) \frac{\partial E}{\partial k} \right) = (1/\hbar) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right) \frac{\partial k}{\partial t} =$$

$$= (1/\hbar^2) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right) \frac{\partial p}{\partial t} = (1/\hbar^2) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right) F$$
(4.12)

Эту формулу можно переписать в виде:

$$\frac{\partial v_s}{\partial t}m_* = F \tag{4.13}$$

Она аналогична второму закону Ньютона:

$$\frac{\partial v}{\partial t}m_{\star} = F \tag{4.14}$$

если положить что:

$$m_{\star} = \hbar^2 / \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right) \tag{4.15}$$

Величину ^{*м*} принято называть эффективной массой электрона. В ее значении косвенно учтено воздействие периодического поля кристалла, на закон изменения энергии электрона от волнового вектора электрона. Получился неожиданный результат, что кристаллическое периодическое поле не меняет радикально картину движения электрона по сравнению с вакуумом, а изменяет лишь эффективную массу электрона.

Эффективная масса электрона значительно отличается от массы электрона и имеет, согласно (4.15), различные значения для разных волновых векторов электрона. При малых значениях модуля № (см. рис. 4.4 б), ее значение, задаваемое второй производной функции E(k), оказывается *k* близких положительным, а при к границе зоны Бриллюэна отрицательным. В последнем случае получается, что внешняя сила не ускоряет, а тормозит электрон. Парадокса здесь нет, поскольку торможение связано с влиянием периодического поля кристалла на движение электрона. Такие электроны ведут себя во внешних электромагнитных полях как частицы с отрицательной массой или как положительно заряженные частицы. Заметим, что такую частицу можно считать обладающей либо отрицательной массой, либо зарядом противоположного знака, что эквивалентно, поскольку ускорение частицы под действием внешнего электромагнитного поля меняет свой знак как при изменении знака массы, так и изменении знака заряда. Такие положительно заряженные частицы принято называть дырками; движение дырок будет рассмотрено в разд. 4.4, посвященном полупроводникам.

Точке перегиба на рис. 4.4 (б) соответствует согласно (4.15) бесконечно (или же очень) большая эффективная масса. Такой электрон практически не меняет своей скорости под влиянием внешней силы.

Для большей части электронов эффективная масса как правило положительна. В частности, она положительна у всех электронов, если зона заполнена наполовину или менее (см. рис. 4.4 б). Отрицательной

эффективной массой обладают лишь электроны в состояниях вблизи границы первой Зоны Бриллюэна.

Диэлектрики полупроводники и проводники

Характер заполнения зон электронами определяет механизм проводимости вещества и объясняет деление веществ на диэлектрики полупроводники и проводники.

Прежде всего заметим, что сначала заполняются зоны с меньшей энергией, они оказываются полностью заполненными. Зона полностью заполненная, но обладающая наибольшей энергией, называется валентной зоной. Следующая за ней зона, называемая зоной проводимости, может быть не заполненной или частично заполненной (см. рис. 4.5). Не заполненная зона соответствует случаю полупроводников и диэлектриков, а частично заполненная и диэлектриков, а частично заполненная отдельности оба эти случая.





Случай проводников. Если зона проводимости заполнена частично, то занятые состояния в ней будут находиться под поверхностью Ферми, которая согласно <u>разд. 4.1</u> имеет центр симметрии. В таком случае электрону с любым волновым вектором \vec{k} будет соответствовать электрон с волновым вектором $-\vec{k}$. Оба эти электрона будут обладать суммарным нулевым

импульсом (и суммарной нулевой скоростью) и не будут давать вклад в перенос заряда и формирование электрического тока (см. рис. 4.6). Ситуация изменится, если приложить электрическое поле и связанную с ним внешнюю силу \vec{F} (см. рис. 4.6): состояние электрона 1 с волновым вектором \vec{k} , направленным вдоль \vec{F} , будет менее энергетически выгодным, чем состояние электрона 2 с волновым вектором \vec{k} , направленным против \vec{F} . Тогда электронам будет выгодно перегруппироваться: освободить состояния А под поверхностью Ферми и занять состояния В над поверхностью Ферми (см. рис. 4.6). Такое распределение электронов будет уже обладать ненулевой суммарной скоростью и будет давать вклад в электрический ток. Такое вещество, называемое проводником, хорошо сможет проводить электрический обеспечено ток, что возможностью ДЛЯ электронов перераспределиться по состояниям во внешнем электрическом поле.



Рис. 4.6.

Перераспределение электронов по состояниям под влиянием внешнего электрического поля

Случай диэлектриков. Если зона проводимости заполнена полностью, то занятые состояния в ней будут полностью заполнять зону Бриллюэна, которая согласно <u>разд. 4.1</u> имеет центр симметрии; ближайшие незанятые состояния будут находиться уже в следующей зоне и отделены от занятых состояний по энергии на величину E_{g} (см. рис. 4.7). В таком случае, как и в случае проводников, электрону с любым волновым вектором \vec{k} будет соответствовать электрон с волновым вектором – \vec{k} . Оба эти электрона будут обладать суммарным нулевым импульсом и не будут давать вклад в перенос заряда и формирование электрического тока (см. рис. 4.7).



Рис. 4.7.

Невозможность перераспределения электронов под влиянием внешнего электрического поля в случае полностью заполненной зоны (случай диэлектрика)

Ситуация не изменится, если приложить внешнее электрическое поле и связанную с ним внешнюю силу \vec{F} (см. рис. 4.7). Электронам не удастся перегруппироваться, как на рис. 4.6, так как для этого они должны покинуть состояния A и занять состояния B с энергией на \vec{E}_{II} большей. Энергии теплового движения порядка kT не хватает для такой перегруппировки. Поэтому перегруппировки электронов по состояниям, обеспечивающей появление электрического тока, не происходит. Таким образом, полностью заполненная зона не будет давать вклад в электропроводность вещества. Такие вещества, называемые диэлектриками, очень плохо проводят электрический ток.

Случай полупроводников. Если в предыдущем случае (диэлектрика) ширина запрещенной зоны не слишком велика, а составляет, например, 10kT, то часть электронов в результате теплового движению сможет "перебраться" из полностью заполненной зоны в зону проводимости. В таком случае в валентной зоне появятся свободные состояния (дырки), а в зоне проводимости - состояния, занятые электронами. Электроны получат возможность перегруппировки по состояниям во внешнем электрическом поле, как в зоне проводимости, так и в валентной зоне, как это показано на рис. 4.6. Однако, поскольку электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне мало, такое вещество, называемое полупроводником, будет сравнительно плохо проводить электрический ток.

На рис. 4.8 приведены схематические картины заполнения зон электронами в случае проводников, диэлектриков и полупроводников.



Рис. 4.8.

Заполнение зон электронами в случае проводников, диэлектриков и полупроводников

Рассмотрим, какие вещества оказываются проводниками, диэлектриками и полупроводниками.

Щелочные и благородные металлы, как известно, имеют один валентный электрон. Зона с наибольшей энергией у них будет заполнена наполовину, что соответствует схеме на рис. 4.6 и 4.8 а. Такие металлы хорошо проводят электрический ток.

Четырехвалентный углерод (алмаз) имеет полностью заполненную валентную зону, отделенную от зоны проводимости запрещенной зоной порядка 5 эВ; алмаз оказывается хорошим изолятором. Ионные кристаллы, являющиеся диэлектриками, также состоят из атомов с полностью заполненными валентными зонами.

Четырехвалентные кремний и германий имеют полностью заполненную валентную зону, отделенную от зоны проводимости запрещенной зоной порядка 1,2 и 0,7 эВ соответственно, что составляет примерно 10kT при комнатной температуре, электроны могут в таком случае переходить из валентной зоны в зону проводимости; кремний и германий являются самыми распространенными полупроводниками. Электропроводность германия при нагреве быстрее увеличивается, чем кремния, поскольку ширина запрещенной зоны германия меньше, чем кремния.

Щелочноземельные элементы имеют два валентных электрона, и, казалось бы, их зоны должны быть полностью заполнены, однако зоны в этих

металлах перекрываются с образованием "общей" зоны "большей вместимости". Из-за этого зона с наибольшей энергией не полностью заполнена, а сами щелочноземельные элементы оказываются проводниками.

Электропроводность проводников

Электропроводность проводников следовало бы рассматривать с позиций квантовой механики, однако, это - сложная для вводного курса задача. Поэтому воспользуемся полуклассическим подходом для вычисления электропроводности проводников.

Рассмотрим проводник, у которого при отсутствии внешнего электрического поля занятые состояния электронов в *k*-пространстве будут ограничены поверхностью Ферми, которую для простоты будем считать сферой, не пересекающей границы первой зоны Бриллюэна (см. рис. 4.9).



Рис. 4.9.

Изменение распределения электронов по состояниям при воздействии на проводник внешней силой со стороны электрического поля

При появлении внешнего поля \vec{E} на электроны будет действовать сила $\vec{F} = e\vec{E}$. Они начнут ускоряться в соответствии со вторым законом Ньютона:

$$\frac{d\vec{v}}{dt}m = \vec{E}e \tag{4.16}$$

Электроны через время 7 приобретут дополнительную скорость:

$$\vec{v} = \vec{E}e\tau / m \tag{4.17}$$

Можно считать, что распределение электронов по состояниям, изображенное на рис. 4.9, как бы сместиться на некоторое расстояние. Очевидно, что через достаточно большое время скорость электронов и смещение распределения электронов на рис. 4.9 могут стать очень большими. Однако, необходимо учитывать столкновения электронов как друг с другом, так и с различными препятствиями.

Совершенная кристаллическая решетка, согласно <u>разд.4.1</u>, не может быть препятствием для движения электронов с волновыми векторами, не попадающими на границы зон Бриллюэна. Электрон может сталкиваться лишь с другими электронами и с различными несовершенствами (дефектами) кристаллической решетки, которые принято разделять на динамические и статические.

К динамическим дефектам относятся, например, фононы и магноны; взаимодействие электрона с ними напоминает столкновение с движущейся частицей, отсюда и их название. На самом же деле движущийся фонон искажает кристаллическую решетку (см. <u>разд. 3.1</u>), и электрон отклоняется искаженным ее участком.

К статическим дефектам относятся все дефекты кристаллической решетки, рассмотренные в главе 2; взаимодействие электрона с ними напоминает столкновение с покоящейся (статической) частицей, отсюда и такое название. Концентрация динамических дефектов возрастает при увеличении температуры, а статических дефектов - приблизительно остается постоянной.

Из-за столкновений электрон будет ускоряться какое-то среднее время , называемое временем релаксации, после чего произойдет столкновение, скорость электрона изменится и примет случайное, в среднем равное нулю значение. За время до столкновения электрон приобретет среднюю скорость направленного движения, называемую дрейфовой скоростью, равную:

$$\langle \vec{v} \rangle = \tilde{E} e \tau / 2m$$
 (4.18)

Это обеспечит протекание тока плотности:

$$\overline{j} = n < \overline{\nu} > e = \overline{E}e^2 n \tau / 2m$$
(4.19)

Вспомнив закон Ома: $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, получаем для коэффициента электропроводности σ выражение:

$$\sigma = e^2 n \tau / 2m \,. \tag{4.20}$$

Для удельного сопротивления получается выражение:

$$\rho = 1 / \sigma = 2m / (e^2 n\tau) = 2m \nu / (e^2 n) . \tag{4.21}$$

Через $v = 1/\tau$ обозначена средняя частота столкновений электрона.

Для анализа зависимости $\rho(T)$ необходимо рассмотреть зависимость $\nu = 1/\tau_{\text{от}}$ температуры и концентрации дефектов.

Можно считать, что динамические и статические дефекты при не слишком больших их концентрациях воздействуют на движущиеся электроны независимо друг от друга. Тогда можно считать частоту столкновений электрона с дефектами состоящей из двух слагаемых:

$$v = v_{\text{sman}} + v_{\text{dynam}} \tag{4.22}$$

Первое слагаемое не зависит от температуры. Второе слагаемое зависит: во-первых, от концентрации фононов и от механизмов столкновений электронов с фононами, во-вторых, от столкновений электронов друг с другом.



Рис. 4.10а.

Схема столкновений двух электронов друг с другом. Стрелками обозначены волновые векторы двух электронов до (1 и 2) и после (3 и 4) столкновения друг с другом



Рис. 4.10б.

Схема столкновений двух электронов друг с другом. Стрелками обозначены волновые векторы двух электронов до (1 и 2) и после (3 и 4) столкновения друг с другом

При столкновениях электронов друг с другом необходимо учитывать законы сохранения энергии, импульса и принцип Паули. Принцип Паули

приводит к дополнительным значительным ограничениям на волновые векторы электронов после столкновения: электрон должен оказаться в состоянии, не занятом другими электронами. Как уже отмечалось выше, при всех температурах до температур плавления в проводниках заняты (с вероятностью очень близкой к единице) практически все состояния с энергией меньшей энергии Ферми на величину порядка нескольких kT. Таких занятых состояний, находящихся на рис. 4.10 внутри самой малой сферы, - значительное большинство, и именно в них не может оказаться электрон после столкновения; из-за чего столкновения не происходят, даже если они разрешены законами сохранения энергии и импульса.

Процессы, изображенные на рис. 4.10а (слева), возможны, так как для них выполнены закон сохранения энергии и импульса и обеспечено выполнение принципа Паули). Процессы, изображенные на рис. 4.10а (справа), - невозможны, поскольку состояние 4 занято и электрон после столкновения не может в нем оказаться. Крайне маловероятны и процессы изображенные на рис. 4.10б (слева), хотя состояния 3 и 4 свободны; для их осуществления потребуется дополнительная энергия намного превосходящая *kT*(суммарная энергия электронов в состояниях 3 и 4 значительно превосходит суммарную энергию электронов в состояниях 1 и 2). Поэтому в процессах столкновений участвуют только электроны, волновые векторы которых находятся только в очень тонком слое вблизи поверхности Ферми (см. рис. 4.10а (слева)). И из этой малой доли электронов не все смогут сталкиваться из-за ограничений, налагаемых законом сохранения импульса. Например, столкновения электронов с волновыми векторами, отмеченными на рис. 4.106 (справа), невозможны из-за невыполнения закона сохранения импульса. По этим причинам электроны, находящиеся в металле на малых расстояниях порядка межатомных и быстро двигающиеся, сталкиваются тем не менее сравнительно редко. Результатом этого является очень большая длина свободного пробега электронов, достигающая (см. задачу 4.3) иногда десятков и сотен тысяч межатомных расстояний. Как показывают расчеты и

анализ опытных данных, столкновения электронов с фононами - более частые, чем электронов с электронами.

Рассмотрим поэтому подробнее столкновения электронов с фононами, обеспечивают поскольку они более частые И главный вклал В электросопротивление. Число фононов при температурах порядка комнатной пропорционально температуре (см. разд. 3.3); поэтому считают, что частота столкновений электронов с фононами пропорциональна температуре. Согласно (4.22) вклад в электросопротивление от динамических дефектов окажется также пропорциональным температуре. Экспериментальные данные (см. рис. 4.11) хорошо подтверждают этот вывод.

Зависимость удельного сопротивления от температуры характеризуют величиной температурного коэффициента сопротивления: $\alpha = (1/\rho(T)) \cdot (dp(T)/dT)$. Заметим, что при одной и той же температуре величина α , вычисленная по данным рис. 4.11 для сплавов разного состава, оказывается различной, поскольку α равна отношению тангенса наклона кривой $\rho(T)$ (они приблизительно одинаковы для всех кривых) к величине $\rho(T)$, разной для сплавов разного состава (см. задачу 4.2). По этой причине для сплавов с большим вкладом статических дефектов в удельное сопротивление величина α оказывается очень малой.



Рис. 4.11.

Температурные зависимости удельного сопротивления меди и сплавов медь-никель

По кривым, изображенным на рис. 4.11, видно, что вклады в удельное сопротивление проводника от динамических и статических дефектов можно считать аддитивными. Концентрация статических дефектов и связанное с ней удельное сопротивление проводника при температуре вблизи абсолютного нуля пропорциональны концентрации атомов примеси.

В технике особо широко используются материалы с наименьшими и наибольшими значениями *Р*. Первые необходимы для создания наиболее компактных и экономичных проводов и электротехнических изделий, а вторые - для различных нагревателей и датчиков.

Проводники с наименьшим сопротивлением. Для создания таких материалов обеспечивают минимальное количество дефектов. Для уменьшения концентрации статических дефектов используют наиболее чистые металлы, и их дополнительный отжиг, способствующий уменьшению концентрации - "залечиванию" дефектов и уменьшению P(см. рис. 4.11). Для уменьшения концентрации динамических дефектов желательно применять охлаждение проводников, однако это обычно не выгодно экономически; поэтому ограничиваются обычно борьбой с перегревом изделия, например с помощью обдува воздухом, циркуляции жидкости вокруг или внутри проводов.

В качестве наиболее эффективных проводников чаще всего используют хорошо очищенные медь, алюминий или серебро.

Проводники с наибольшим сопротивлением. Для создания таких проводников обеспечивают максимальное количество дефектов в материале. Для этого используют сплавы атомов сильно различающихся строением электронных оболочек, но хорошо смешиваемые друг с другом. В таком случае кристаллическая решетка состоит из беспорядочно чередующихся атомов, которые затрудняют движение электронов, сильно рассеивая их.

Наиболее часто как материал с наибольшим сопротивлением используют сплав никеля с хромом (так называемый нихром), который обладает еще и хорошими антикоррозионными свойствами до температур порядка 1400 К.

Электропроводность полупроводников.

Электропроводность полупроводников можно рассматривать с позиций классической механики, то есть считать, что одновременно измеримы координаты и импульс как электронов, так и дырок, и что можно отслеживать движение каждого электрона и дырки индивидуально. Показать это можно, рассмотрев функцию занятости состояний (4.5) в случае сравнительно узкой запрещенной зоны (см. рис. 4.12). На нем штриховкой отмечены занятые электронами состояния. Проанализировав зависимости, изображенные на рис. 4.12, можно сделать 2 вывода.



Рис. 4.12.

Распределение электронов по состояниям в полупроводнике

Первое, поскольку число электронов в зоне проводимости должно равняться числу дырок в валентной зоне, то площади 1 и 2 должны быть приблизительно равны (с малыми поправками на величины эффективных масс электрона и дырки и трехмерное распределение состояний в пространстве волновых векторов). Это достигается, если уровень Ферми совпадает с серединой запрещенной зоны. Это утверждение можно доказать и более строго (см. [1, 2, 3]).

Второе, так как $(E - E_F) >> kT$, то формула (4.5) для вычисления вероятности встретить электрон в зоне проводимости (и дырки в валентной зоне) превращается в распределение Больцмана:

$$f(E) = 1 / \{ \exp((E - E_F) / kT) + 1 \} \approx$$

$$\approx Const \cdot \exp(-(E - E_F) / kT).$$
(4.23)

Это позволяет при описании поведения электронов и дырок использовать классические подходы. Величину *Е* удобно отсчитывать от

верхнего края валентной зоны, что мы и будем подразумевать при дальнейшем изложении.

Беспримесные полупроводники. Рассмотрим полупроводник кремний, имеющий кристаллическую структуру типа алмаза, в которой каждый атом соединен четырьмя валентными связями с ближайшими соседями. При температуре T=0 K все связи заполнены электронами, что соответствует полностью заполненной валентной зоне и пустой зоне проводимости, отделенной от валентной зоны по энергии на 1,1 эВ. При увеличении температуры до примерно 200-300 K некоторые электроны из валентной зоны смогут перейти в зону проводимости; это соответствует "уходу" электрона из ковалентной связи 1 (см. рис. 4.13) и превращению его в "свободно перемещающийся" по кристаллу электрон.



Рис. 4.13.

Образование и движение электронов и дырок в полупроводниках

На месте опустевшей ковалентной связи образуется дырка -"разорвавшаяся" ковалентная связь, которую покинул электрон. Электрон из соседней связи может "перескочить" в "дырку", тогда дырка как бы переместится на новое место 2 (см. рис. 4.13). Поскольку электроны и дырки образуются парами, то, очевидно, что число дырок в рассмотренном случае равно числу электронов.

Один из свободных электронов может занять одну из дырок; в результате они оба исчезнут, такой процесс называется рекомбинацией электрона и дырки (см. рис. 4.13 (3)). Вероятность рекомбинации пропорциональна произведению концентраций электронов и дырок. Вероятность зарождения пары электрон - дырка зависит от температуры полупроводника (а также от частоты и интенсивности излучения, падающего

на полупроводник). В состоянии равновесия устанавливается равенство чисел скорости зарождения и рекомбинации электронов и дырок и связанные с ними концентрации последних, зависящие от температуры полупроводника, а также от частоты и интенсивности падающих на полупроводник излучений.

Можно зависимость проводимости полупроводника получить OT Вероятность образования температуры. пары электрон дырка С минимальной энергией (очевидно, такая пара получается если электрон проводимости обладает наименьшей энергией, а дырка - наибольшей (см. рис. 4.14)) будет максимальной согласно (4.23). Именно такие пары в основном образуются при температуре порядка 10kT и дают основной вклад в концентрацию ^псвободных носителей заряда.



Энергетические уровни в беспримесном полупроводнике

Тогда можно приближенно записать, что:

$$n(T) = n_0 \exp((E_g/2 - E)/kT) = n_0 \exp(-E_g/2kT)$$
(4.24)

Поскольку проводимость пропорциональна концентрации свободных носителей заряда, аналогичную формулу можно записать и для проводимости полупроводника:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_g/2kT) \tag{4.25}$$

Этот закон подтверждается экспериментально (см. рис. 4.15). Тангенс наклона прямой линии на этом рисунке связан с шириной запрещенной зоны беспримесного полупроводника.



Зависимость логарифма проводимости беспримесного полупроводника от температуры

Подвижность носителя электрического тока. Итак, ток в полупроводнике формируется свободными электронами и дырками, концентрации которых обозначим как n_e и n_h . Тогда плотность тока в полупроводнике, помещенном в поле \vec{E} , может быть записана как:

$$\vec{j} = n_e \vec{v}_e e + n_k \vec{v}_k e. \tag{4.26}$$

Здесь через \vec{v}_{e} и \vec{v}_{b} обозначены дрейфовые скорости электронов и дырок. Сопоставляя закон Ома в дифференциальной форме $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ с формулами (4.26) и (4.19), получаем, что \vec{v}_{e} и \vec{v}_{b} пропорциональны \vec{E} . Удобно ввести новую величину - подвижность носителя электрического тока μ с помощью соотношения:

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \tag{4.27}$$

Из этого соотношения видно, что подвижность численно равна дрейфовой скорости движения носителя в поле \vec{E} единичной величины.

Понятие подвижности носителей - очень удобное в физике полупроводников понятие. Запись многих сложных соотношений теории полупроводников с помощью понятия подвижность сильно упрощаются (см. к примеру, раздел, посвященный эффекту Холла). В частности соотношение (4.26) можно переписать в виде:

$$\vec{j} = (n_e \mu_e + n_k \mu_k) e \vec{E}$$
(4.28)

Обычно подвижность электронов значительно выше, чем подвижность дырок, поскольку перемещение дырки - более сложный процесс, связанный с перескоками многих электронов.

Примесная проводимость полупроводников. Некоторые примеси даже при малых их концентрациях очень сильно изменяют проводимость полупроводника. Такие примеси приводят к появлению избыточного свободных Иx количества или электронов, ИЛИ дырок. называют донорными примесями (отдающими электроны) соответственно ИЛИ акцепторными примесями (забирающими электроны).

Получившийся после добавления донорных примесей полупроводник называют донорным полупроводником. Его также называют электронным (так как в нем - избыток свободных электронов) или же полупроводником ^{*n*} типа: от слова ^{*negative*} - отрицательный, поскольку в нем - избыток отрицательных свободных носителей заряда.

Получившийся после добавления акцепторных примесей полупроводник называют акцепторным полупроводником. Его также называют дырочным (так как в нем - избыток свободных дырок) или же полупроводником ^{*p*}-типа: от слова ^{*positive*} положительный, поскольку в нем - избыток положительных свободных носителей заряда.

полупроводники - получаются добавлении Донорные при В полупроводник элементов, от которых легко "отрывается" электрон. Например, если к четырехвалентному кремнию (или германию) добавить пятивалентный мышьяк (или фосфор), то последний использует свои 4 валентных электрона для создания 4 валентных связей в кристаллической решетке, а пятый электрон окажется "лишним", такой электрон легко отрывается от атома и начинает относительно свободно перемещаться по кристаллу. В таком случае в кристалле образуется избыток свободных электронов. Не следует забывать и об образовании пар электрон - дырка, как это рассматривалось в случае беспримесного полупроводника, однако для этого требуется значительно большая энергия, и поэтому вероятность такого

процесса при комнатных температурах достаточно мала в соответствии с (4.23). Электроны в донорном полупроводнике принято называть основными носителями заряда, а дырки - неосновными носителями заряда.

На языке зонной теории появление "легко отрывающихся" электронов соответствует появлению в запрещенной зоне донорных уровней вблизи нижнего края зоны проводимости (см. рис. 4.16). Электрону для перехода в зону проводимости с такого уровня требуется меньше энергии, чем для перехода из валентной зоны (см. рис. 4.16), чему соответствует уход электрона из обычной ковалентной связи.



Рис. 4.16.

Схема электронных состояний донорного полупроводника

При температурах порядка комнатной основной вклад в проводимость полупроводника будут давать электроны, перешедшие в зону проводимости с донорных уровней, вероятность же перехода электронов из валентной зоны будет очень мала.

При увеличении температуры значительная часть электронов с малого числа донорных уровней перейдет в зону проводимости, кроме того, вероятность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости станет значительной. Поскольку число уровней в валентной зоне много больше, чем число примесных уровней, то с ростом температуры различие увеличивающихся концентраций электронов и дырок станет менее заметно; они будут отличаться на малую величину - концентрацию донорных уровней. Донорный характер полупроводника при этом будет все менее и менее выражен. И, наконец, при еще большем повышении температуры
концентрация носителей заряда в полупроводнике станет очень большой, и донорный полупроводник станет аналогичен беспримесному полупроводнику, а затем - проводнику, зона проводимости которого содержит много электронов.

Можно показать [1, 2, 3], что уровень Ферми в донорном полупроводнике смещается вверх по шкале энергии, причем это смещение больше при низких температурах, когда концентрация свободных электронов значительно превышает число дырок. При повышении температуры, когда донорный характер полупроводника становится все менее и менее выраженным, уровень Ферми смещается в среднюю часть запрещенной зоны, как в беспримесном полупроводнике.

Акцепторные полупроводники - получаются при добавлении В полупроводник элементов, которые легко "отбирают" электрон у атомов полупроводника. Например, если к четырехвалентному кремнию (или германию) добавить трехвалентный индий, то последний использует свои электрона для создания трех три валентных валентных связей В кристаллической решетке, а четвертая связь окажется без электрона. Электрон из соседней связи может перейти на это пустое место, и тогда в кристалле получится дырка (см. рис. 4.13). В таком случае в кристалле образуется избыток дырок. Не следует забывать и об образовании пар электрон - дырка, как это рассматривалось в случае беспримесного полупроводника, однако вероятность этого процесса при комнатных температурах достаточно мала. Дырки в акцепторном полупроводнике принято называть основными носителями, а электроны - неосновными.

На языке зонной теории переход электрона из полноценной ковалентной связи в связь с недостающим электроном соответствует появлению в запрещенной зоне акцепторных уровней вблизи нижнего края зоны проводимости (см. рис. 4.17). Электрону для такого перехода из валентной зоны на акцепторный уровень (при этом электрон просто переходит из одной ковалентной связи в почти такую же другую связь) требуется меньше

энергии, чем для перехода из валентной зоны в зону проводимости (см. рис. 4.17), то есть для "полного ухода" электрона из ковалентной связи.



Рис. 4.17. Схема электронных состояний акцепторного полупроводника

При температурах порядка комнатной основной вклад в проводимость полупроводника будут давать дырки, образовавшиеся в валентной зоне после перехода валентных электронов на акцепторные уровни, вероятность же перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости будет очень мала.

При увеличении температуры значительная часть малого числа уровней окажется занятой электронами. Кроме акцепторных того, вероятность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости станет значительной. Поскольку число уровней в валентной зоне много больше, чем число примесных уровней, то с ростом температуры различие увеличивающихся концентраций электронов и дырок станет менее заметно, так как они отличаются на малую величину - концентрацию акцепторных уровней. Акцепторный характер полупроводника при этом будет все менее и менее выражен. И, наконец, при еще большем повышении температуры концентрация носителей заряда в полупроводнике станет очень большой, и акцепторный полупроводник станет аналогичен сначала беспримесному полупроводнику, а затем - проводнику.

Можно показать [1, 2, 3], что уровень Ферми в акцепторном полупроводнике смещается вниз по шкале энергии, причем это смещение больше при низких температурах, когда концентрация дырок значительно

превышает концентрацию свободных электронов. При повышении температуры, когда акцепторный характер полупроводника становится все менее и менее выраженным, уровень Ферми смещается в среднюю часть запрещенной зоны, как в беспримесном полупроводнике.

Итак, наблюдается при постепенном увеличении температуры постепенное превращение как донорного, так И акцепторного полупроводника в полупроводник аналогичный беспримесному, а затем - в полупроводник аналогичный ПО проводимости проводнику. В ЭТОМ заключается причина отказа при перегреве полупроводниковых устройств, нескольких областей состоящих ИЗ полупроводников донорного И акцепторного типов. При увеличении температуры различия между областями постепенно пропадает и в итоге полупроводниковое устройство В монолитный кусок проводящего превращается хорошо ток полупроводника.

Фотопроводимость полупроводников. Если на полупроводник падает поток квантов электромагнитных излучений с энергией *h*^{*b*} большей ширины E_{g} запрещенной то возможен внутренний зоны фотоэффект В полупроводнике - переход электронов, поглотивших квант излучения, из валентной зоны в зону проводимости. Из-за этого количество электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне и связанная с ними проводимость полупроводника возрастают. Явление увеличения проводимости полупроводника под влиянием падающих излучений получило название фотопроводимость полупроводников.

Это явление очень важно для физики, так как позволяет определить две важных характеристики полупроводника - ширину запрещенной зоны и среднее время жизни носителей в полупроводнике.

Ширину запрещенной зоны вычисляют по найденной экспериментально красной границе внутреннего фотоэффекта - максимальной длине волны

излучения λ_x , при которой возможен внутренний фотоэффект. Для этого используют соотношение: $E_s = \hbar \omega_x = 2\pi \hbar c / \lambda_x$ (см. задачу 4.4).

Среднее время жизни носителей в полупроводнике вычисляют по найденной экспериментально зависимости проводимости полупроводника при облучении его светом (см. рис. 4.18). Рассмотрим беспримесный полупроводник при комнатной температуре. При отсутствии освещения в нем будет равновесная концентрация носителей заряда n_{T} ; с ней связанна проводимость σ_{T} (см. рис. 4.18).



Рис. 4.18.

Зависимость равновесной концентрации носителей заряда $n = n_T + n_J u$ связанной с ней проводимости $\sigma = \sigma_T + \sigma_J$ от освещения полупроводника

При освещении полупроводника будут нарождаться пары электрон дырка. Этот процесс скоро уравновесится рекомбинацией электронов и дырок, вероятность которой растет при увеличении концентраций последних. Через некоторое время скорость рекомбинации сравняется со скоростью нарождения электронов и дырок. При этом в полупроводнике установится новое значение концентрации электронов и дырок: $n = n_r + n_i$ (см. рис. 4.18). Если теперь свет мгновенно выключить, то концентрации электронов и дырок постепенно из-за рекомбинации вернутся к значению n_r , которое наблюдалось до освещения полупроводника (см. рис. 4.18). Аналогичным образом будет изменяться проводимость полупроводника. Время τ , за которое добавка к проводимости ^о уменьшится приблизительно в 2,7-раза (см. рис. 4.18), называют средним временем жизни электронов и дырок в полупроводнике. Такие быстрые изменения проводимости удобно наблюдать на экране осциллографа, обеспечив периодическое включение - выключение потока света и синхронный запуск развертки осциллографа (см. также задачу 4.5).

Явление фотопроводимости полупроводников очень важно для техники, так как позволяет конструировать полупроводниковые датчики, как света, так и других видов электромагнитных излучений.

В настоящее время полупроводниковые датчики используются как для измерения освещенности, так и для пересчета импульсов светового потока, например в устройствах регистрации числа оборотов и скорости вращения валов машин, перемещения узлов станков, чтения информации, записанной на компакт-дисках и т.д. Остановимся подробнее на последних.

Устройства чтения компакт-дисков измеряют с помощью полупроводникового светового датчика изменения интенсивности отражения лазерного луча, сфокуссированного на поверхности вращающегося компактдиска. Они должны обеспечивать высокую скорость чтения информации - порядка 10⁸ импульсов в секунду, что возможно при очень малых временах жизни электронов и дырок в полупроводниковом материале датчика (примерно 10⁻⁸ сек).

Полупроводниковые используются измерения датчики И ДЛЯ интенсивности ионизирующих излучений. В них происходят процессы аналогичные рассмотренным выше; отличие - в том, что электрон, выбитый зоны проводимости, обладает очень большой энергией, которой ИЗ достаточно проведения ДЛЯ ионизации многих других атомов полупроводника, что приводит к увеличению концентрации электронов и дырок и, как следствие, к увеличению проводимости полупроводника.

Следует заметить, что увеличение температуры, освещенности и радиационного облучения полупроводника приводят к увеличению его

проводимости. Поэтому при использовании полупроводниковых датчиков для измерения одной из трех перечисленных величин стремятся уменьшить или хотя бы стабилизировать влияние других. Например, ДВУХ полупроводниковые датчики измерители температуры тщательно защищают от света и радиации. Чувствительные полупроводниковые датчики светового и инфракрасного излучения охлаждают до температуры порядка 200 К, а иногда и ниже, чтобы уменьшить влияние проводимости, обусловленной тепловым возбуждением электронов и тем самым увеличить чувствительность к слабым потокам излучения. Если такой датчик не охлаждать, то малое число носителей заряда, образовавшееся в нем из-за воздействия излучения, будет незаметным на фоне большого числа носителей заряда, образовавшихся при тепловом движении.

Эффект Холла в полупроводниках. Рассмотрим образец полупроводника в виде прямоугольного параллелепипеда (см. рис. 4.19), вдоль стороны lкоторого течет ток плотности \vec{J} , а вдоль стороны b которого направлен вектор магнитной индукции \vec{B} . Эффект Холла состоит в появлении разности потенциалов, называемой холловской, между точками верхней и нижней граней, расположенных друг над другом (темные кружочки 1 и 2 на рис. 4.19). Этому эффекту дают изложенное ниже объяснение.



Рис. 4.19.

Появление поверхностных зарядов и холловской напряженности электрического поля в акцепторном полупроводнике \

Рассмотрим сначала акцепторный полупроводник. С плотностью тока *j* связана дрейфовая скорость движения *v*_вдырок - носителей заряда. На заряд

 \mathscr{C} , движущийся в магнитном поле, как известно из электродинамики, действует сила Лоренца \vec{F}_{I} , направленная на рис. 4.19 вверх:

$$\vec{F}_{\underline{I}} = e[\vec{v}_{\underline{I}} \times \vec{B}]$$
(4.29)

Дырки под воздействием \vec{F}_{z} начнут двигаться вверх и накапливаться на верхней грани, на верхней грани будет формироваться избыток положительного заряда, а на нижней - избыток отрицательного заряда. Эти заряды создадут электрическое поле \vec{E}_{x} , которое препятствует движению дырок вверх, действуя на них силой $e\vec{E}_{x}$. Когда заряда накопится столько, что сила $e\vec{E}_{x}$ уравновесит силу Лоренца, процесс накопления заряда прекратится и установится величина \vec{E}_{x} , отвечающая данным значениям \vec{v}_{h} и \vec{B} . Условие равновесия примет вид: $\vec{F}_{z} = e\vec{E}_{x} = e[\vec{v}_{k} \times \vec{B}]$. Заменив в этом соотношении \vec{v}_{k} на \vec{J} из (4.28), получим более удобное для проведения экспериментов соотношение:

$$\vec{E}_{s} = \frac{[\vec{j} \times \vec{B}]}{en_{s}} = R[\vec{j} \times \vec{B}]$$
(4.30)

Все величины, входящие в эту формулу, могут быть измерены. Величина *R*называется постоянной Холла. Аналогичную формулу можно получить и для донорного полупроводника. Заметим, что знак *R* совпадает со знаком носителей заряда.

Использование соотношения (4.30) позволяет сравнительно легко измерять такие важные характеристики полупроводника как концентрацию носителей заряда и их знак (см. задачу 4.6).

В технике эффект Холла используется для измерения величины магнитной индукции \vec{B} . Для этого конструируют датчик - образец полупроводника подобный изображенному на рис. 4.19. Измеряют величины \vec{E}_{*1} и \vec{j} ; затем, зная постоянную \vec{R} материала датчика, вычисляют величину \vec{B}

. Процесс измерения легко может быть автоматизирован, и прибор сразу будет выдавать значение \vec{B} .

Рассмотрим теперь эффект Холла в случае сопоставимых значений концентраций электронов и дырок в полупроводнике. Пусть в образце полупроводника в виде прямоугольного параллелепипеда (см. рис. 4.20) концентрации соответственно электронов и дырок равны ^{*n*}_{*e*}и ^{*n*}_{*h*}, а подвижности соответственно электронов и дырок равны ^{*μ*}_{*e*}и ^{*μ*}_{*h*}.



Рис. 4.20.

Появление холловской напряженности электрического поля и поверхностных зарядов в полупроводнике с сопоставимыми концентрациями электронов и дырок

Вектор плотности тока f, создаваемого электронами и дырками под воздействием электрического поля \vec{E}_i , пусть направлен вдоль стороны l и задается согласно (4.28) выражением:

$$\vec{j} = (n_e \mu_e + n_k \mu_k) e \vec{E}_l$$
(4.31)

Вдоль стороны ^b от нас направлен вектор магнитной индукции ^B, со стороны которого как на электрон, так и на дырку будут действовать силы Лоренца, направленные вверх. Под их воздействием электроны и дырки начнут двигаться вверх и накапливаться на верхней грани. Здесь они будут рекомбинировать. Пусть для определенности дырок будет приходить к верхней грани больше, чем электронов. Тогда на верхней грани будет постепенно накапливаться избыток дырок, а на нижней - избыток электронов. Тогда появится холловская напряженность электрического поля \vec{E}_{π} ,

направленная вниз. Это поле будет препятствовать дыркам и помогать электронам двигаться вверх. Через некоторое время установится такая \vec{E}_{*} , при которой плотности потока электронов $\vec{J}_{e^{\uparrow}}$ и дырок $\vec{J}_{h^{\uparrow}}$ вверх сравняются, и прекратятся накопление заряда на верхней грани и рост \vec{E}_{*} . Условие равновесия можно записать в проекции на вертикальное направление так:

$$n_{h}\mu_{h}F_{L} - n_{h}\mu_{h}E_{x} = n_{e}\mu_{e}F_{L} + n_{e}\mu_{e}E_{x}.$$
 (4.32)

С учетом (4.27) и (4.28), получим соотношение для модулей векторов:

$$n_h \mu_h(E_\mu \mu_h) Be - n_h \mu_h E_\mu e = n_e \mu_e(E_\mu \mu_e) Be + n_e \mu_e E_\mu e.$$
(4.33)

Из этого соотношения можно найти отношение E_{s} / E_{t} как:

$$E_{k} / E_{l} = B(n_{k}\mu_{k}^{2} - n_{e}\mu_{e}^{2}) / (n_{k}\mu_{k} + n_{e}\mu_{e}).$$
(4.34)

Из него можно, используя (4.29) и (4.30), выразить значение $R = E_x / jB$:

$$R = (n_{b}\mu_{b}^{2} - n_{e}\mu_{e}^{2}) / \{(n_{b}\mu_{b} + n_{e}\mu_{e})^{2}e\}.$$
(4.35)

Соотношения (4.34) и (4.35) упрощаются если полупроводник беспримесный, у которого $n_{k} = n_{e}$:

$$E_{x} / E_{z} = B(\mu_{k} - \mu_{e})$$
(4.36)

В частности, для беспримесного полупроводника по <u>(4.36)</u> можно найти разность подвижностей электронов и дырок.

Полупроводниковый p-n- переход.

Полупроводниковым тонкий слой. p-nпереходом называют образующийся контакта областей полупроводников В месте ДВУХ (см. 4.21). Обе области акцепторного И донорного типов рис. полупроводника, изображенные на рисунке, электрически нейтральны, поскольку как сам материал полупроводника, так и примеси электрически нейтральны. Отличия этих областей - в том, что левая из них содержит свободно перемещающиеся дырки, а правая свободно перемещающиеся электроны.



Рис. 4.21. Распределение зарядов в области p-n- перехода

В результате теплового хаотического движения одна из дырок из левой области ^{*p*}-типа может попасть в правую область ^{*n*}-типа, где быстро рекомбинирует с одним из электронов. В результате этого в правой области появится избыточный положительный заряд, а в левой области - избыточный отрицательный заряд (см. рис. 4.21). Аналогично, в результате теплового движения один из электронов из левой области может попасть в правую, где быстро рекомбинирует с одной из дырок. В результате этого в правой области - избыточный области также появится избыточный положительный заряд, а в левой области - избыточный области также появится избыточный положительный заряд.

Появление этих зарядов приведет к появлению электрического поля E на границе областей полупроводника. Это поле будет отталкивать дырки p области от границы раздела полупроводников, а электроны n-области - вправо от этой границы. С электрическим полем \overline{E} можно связать потенциальную энергию дырки и электрона в областях (см. рис. 4.21). Получается, что дырка для перехода из p-области в n-область должна "забраться" на потенциальный порог высоты W. На аналогичный порог должен "забраться" электрон для перехода из n-области в p-область. Вероятность такого прохода пропорциональна множителю Больцмана:

$$P = P_0 \exp(-W/kT)$$
 (4.37)

Рассмотренные переходы основных носителей сформируют плотность тока основных носителей через p^{n-n} переход:

$$j_{ear} = J_0 \exp(-W / kT)$$

В состоянии равновесия этот ток будет компенсироваться током неосновных носителей, формируемым неосновными носителями - дырками ^{*n*}-области и электронами ^{*p*}-области. Однако этих носителей очень мало, и ток неосновных носителей лимитируется именно их числом, хотя поле \vec{E} "содействует" этому току (см. рис. 4.21).

Если к p^{-n-} переходу приложить внешнюю разность потенциалов U, как это показано на рис. 4.22 (а) (это - так называемое прямое включение p^{-n-} перехода), то внешнее поле \vec{E} уменьшит существующее в кристалле поле \vec{E} , и высота порогов на рис. 4.22 уменьшится, тогда ток основных носителей возрастет в соответствии с формулой:

$$j_{\alpha\alpha} = j_0 \exp(-(W - Ue)/kT)$$
 (4.39)

Ток неосновных носителей при этом практически не изменится, так как он лимитируется малым числом неосновных носителей. На рис. 4.23 изображены зависимости тока основных и неосновных носителей при увеличении внешнего напряжения U, а также построен участок вольтамперной характеристики (BAX) при $U \ge 0$.





Потенциальные пороги вблизи p-n- перехода при прямом и обратном включении внешнего напряжения на нем



Рис. 4.22b.

Потенциальные пороги вблизи p-n- перехода при прямом и обратном включении внешнего напряжения на нем



Рис.

4.23

Зависимость тока основных и неосновных носителей через p-n- переход от напряжения на нем, BAX p-n- перехода

Если к p^{-n-} переходу приложить внешнюю разность потенциалов "наоборот", как это показано на рис. 4.22 (б) (так называемое обратное включение p^{-n-} перехода), то внешнее поле \vec{E} увеличит существующее на границе поле \vec{E} , и высота порогов на рис. 4.21 увеличится. Ток основных носителей от этого уменьшится в соответствии с формулой (4.38). Ток неосновных носителей при этом практически не изменится, так как он лимитируется малым числом неосновных носителей. На рис. 4.23 изображены зависимости тока основных и неосновных носителей при "обратном" включении внешнего напряжения U, и построен участок ВАХ при $U \le 0$.

Пробой p^{-n} перехода. Если продолжать увеличение напряжения обратной полярности, то при некотором напряжении U_{e} , называемом напряжением пробоя, произойдет пробой p^{-n} перехода. Это связано с тем, что в закрытом состоянии p^{-n} перехода почти все приложенное

напряжение действует в тонком пограничном слое. Поэтому в нем сформируется большая напряженность электрического поля, способная ускорить электрон на малом расстоянии до энергий достаточных для "выбивания" электрона из ковалентной связи; далее уже оба электрона будут ускорены, они выбьют еще электроны и так далее. Получится подобие электронной лавины, приводящей к пробою перехода. Пробою соответствует участок около U_{e} на ВАХ (см. рис. 4.23). Этот участок при $|U| < |U_{e}|$ имеет участок плавного нарастания тока, что позволяет использовать явление пробоя, вернее предпробойное состояние для стабилизации напряжения (см. ниже).

ВАХ p-n- перехода получается нелинейной, а главное несимметричной: в одну сторону p-n- переход проводит ток очень хорошо, а в другую - очень плохо.

Можно дать и простое, наглядное объяснение таких сильных отличий проводимости p - n перехода в разных направлениях. Рассмотрим рис. 4.24.



Рис. 4.24а.

Схема движения электронов и дырок при прямом (a) и обратном (б) включении p-n- перехода



Рис.

4.24b.

Схема движения электронов и дырок при прямом (a) и обратном (б) включении p-n- перехода

При включении p^{-n} перехода в прямом направлении (см. рис. 4.24 а) дырки в левой области будут двигаться к границе раздела, и электроны из правой области также будут двигаться к границе раздела. На границе они будут рекомбинировать. Ток на всех участках цепи обеспечивается основными носителями, сам p - n - переход обогащен носителями тока. Проводимость p - n - перехода будет большой.

При включении p^{-n} перехода в обратном направлении (см. рис. 4.24 б) и дырки в левой области будут двигаться от границы раздела, и электроны из правой области также будут двигаться от границы раздела. На границе раздела областей в итоге не останется основных носителей тока. Ток на этой границе будет обеспечивается очень малым числом неосновных носителей, образовавшихся вблизи тонкого p^{-n} перехода. Проводимость p^{-n} перехода будет малой. В итоге ВАХ примет асимметричный вид как на рис. 4.23.

Применения <u>p</u>-n- перехода в технике - очень многочисленны. Остановимся на некоторых из них.

Выпрямление тока и детектирование сигналов. Для этих целей используют деталь - полупроводниковый диод, главная часть которой *p* - *n* переход. Используют схему подключения диода, изображенную на рис. 4.25. Если на вход подать синусоидальный сигнал, то диод "пропустит" только положительные полуволны синусоиды. На сопротивлении нагрузки (на выходе) сигнал будет иметь вид как на рис. 4.25. Чтобы получить огибающую сигнала, то используют дополнительный конденсатор C, который, заряжаясь и разряжаясь, сгладит острые полуволны. По такой схеме работают простейшие выпрямители напряжения устройства, преобразующие переменный ток в постоянный, и детекторы радиосигналов устройства, позволяющие выделить огибающую высокочастотного сигнала, несущую полезную информацию.



Рис. 4.25.

Схема включения p-n- перехода для выпрямления и детектирования токов и сигналов

p-n- перехода Явление пробоя Стабилизаторы напряжения. используют для стабилизации напряжения. Для этого к источнику нестабильного напряжения ^U подключают цепь, состоящую из резистора и стабилитрона - p - n - n перехода, рассчитанного на заданное напряжение пробоя и включенного в обратном направлении (см. рис. 4.26). Если стабилитроне начинает напряжение на превышать критическое, то R стабилитрон приоткрывается, ток через него и через резистор увеличивается и падение напряжения на резисторе тоже увеличится. Из-за этого напряжение на стабилитроне не сможет превзойти критическое напряжение пробоя. При этом нестабильное напряжение окажется суммой двух: нестабильного на резисторе и стабильного на стабилитроне и нагрузке (см. рис. 4.26).



Рис. 4.26.

Схема включения p-n- перехода для стабилизации напряжения

Стабилитроны на основе ^{*p*-*n*-}перехода изготавливаются промышленностью на разные напряжения стабилизации (пробоя): от порядка трех до сотен вольт.

Светоиспускающие диоды. Принцип работы светоиспускающих диодов устройств, преобразующих энергию электрического тока в световую энергию, можно понять, рассмотрев изображенную на рис. 4.24 и 4.27 схему включения p^{p-n} перехода в прямом направлении. На границе раздела дырки, поступающие из p-области, рекомбинируют с электронами, поступающими из n-области. При этом происходит фактически переход электрона из зоны проводимости в валентную зону, что должно сопровождаться испусканием кванта электромагнитного излучения. Можно

так подобрать ширины зон в полупроводнике, что будут испускаться кванты электромагнитного излучения требуемой частоты, а именно от инфракрасного до ультрафиолетового излучения.



Рис. 4.27а. Схема работы светоиспускающего (а) и лазерного (б) диода



Рис. 4.27b. Схема работы светоиспускающего (а) и лазерного (б) диода \

Светоиспускающие диоды обладают очень высоким КПД, достигающим 80 процентов; КПД лучших ламп накаливания на порядок ниже. В самом деле, в удачно сконструированном светоиспускающем диоде каждый электрон, создающий ток через диод, обязан рекомбинировать с дыркой с испусканием кванта излучения. В таком случае незначительные потери связаны с джоулевым теплом, выделяющемся в материале диода и поглощением испущенных квантов излучения. Светоиспускающие диоды очень долговечны, так как не содержат нитей накаливания, катодов и других быстро изнашиваемых узлов, как, например, лампы накаливания или же газоразрядные лампы.

Светоиспускающие диоды широко используют как миниатюрные экономичные источники света, излучающие в заданном частотном диапазоне, как заменитель сигнальных лампочек, а последнее время и как экономичные осветительные приборы.

Лазерные светоиспускающие диоды. Принцип действия лазерных светоиспускающих диодов аналогичен принципам работы светоиспускающих диодов, с некоторыми отличиями. В них необходимо

создать инверсную заселенность (много электронов в возбужденном состоянии и мало - в основном состоянии). Это удобно сделать в области p^{-n} перехода. Очень большая концентрация электронов проводимости (они соответствуют возбужденному уровню лазера) обеспечивается их поступлением из n-области (см. рис. 4.27 б). Большая концентрация дырок, поступающих из p-области, соответствует малому количеству электронов в основном состоянии перехода (N_1) , используемого в лазере. В таком случае можно обеспечивать условие инверсной заселенности (много (N_1)) электронов в возбужденном состоянии и мало (N_1) - в основном состоянии) в области p^{-n} перехода. В качестве зеркал лазерного резонатора используют отполированные торцы самого полупроводникового кристалла (см. рис. 4.27); одно из них делают частично прозрачным (нижнее на рис 4.27 б) для выхода излучения из резонатора.

Лазерные диоды - очень миниатюрны, экономичны, имеют размер порядка 1 см, обеспечивают весьма сильный световой поток, достаточный для оплавления полимерных пленок при записи информации. Лазерные диоды используют в оптических устройствах записи и чтения информации, лазерных принтерах, системах передачи информации по стекловолоконным кабелям и т.д.

Источники тока на p^{-n-} переходе. В настоящее время широко применяются источники тока на p^{-n-} переходе как генераторы электрического тока, в которых источником энергии служит: 1) энергия падающего на p^{-n-} переход электромагнитного излучения - так называемые полупроводниковые солнечные элементы, или 2) тепловая энергия, подводимая к p^{-n-} переходу - так называемые полупроводниковые тепловые элементы.

Полупроводниковые солнечные элементы. Принцип работы полупроводниковых солнечных элементов ясен из схемы, изображенной на рис. 4.28. На ней изображен p^{p-n} переход, в котором из-за процессов,

рассмотренных в начале этого параграфа, формируется электрическое поле и распределение энергии электронов и дырок, которые и используются для выработки тока. Поглощенный в области p^{p-n-} перехода квант создаст пару электрон - дырка, электрическое поле переместит дырку в p^{p} -область, а электрон - в *n*-область . Тогда при облучении p^{p-n-} перехода потоком квантов будут накапливаться дырки в p^{p} -области, а электроны - в *n*-области. Если теперь соединить через нагрузку точки 1 и 2, то потечет ток, который может быть использован.





Принцип работы и типичная конструкция полупроводникового солнечного элемента

Полупроводниковые солнечные элементы обычно получают в виде пластины полупроводника p-типа, на которую нанесен тонкий прозрачный слой металла, который можно считать полупроводником n-типа; затем на слой металла наносят прозрачные защитные покрытия. Световые кванты, пройдя эти покрытия и тонкий слой металла, поглощаются в области p-n-перехода. Ток "отводят" от полупроводниковой пластины и от тонкого металлического покрытия. Такой элемент обеспечивает напряжение порядка долей вольта и ток порядка нескольких миллиампер. Обычно элементы соединяют в батарею (солнечная батарея), используя последовательное и параллельное соединение элементов.

Полупроводниковые тепловые элементы. Принцип работы полупроводниковых тепловых элементов полностью аналогичен работе

полупроводниковых солнечных элементов с тем отличием, что в области *p* - *n* - перехода пары электрон - дырка образуются за счет его нагрева.

Полупроводниковые тепловые элементы обычно соединяют последовательно в батареи как показано на рис. 4.29. При этом p^{p-n} переходы, нагреваемые каким либо источником тепла, оказываются с одной стороны конструкции, а p^{-n} переходы, охлаждаемые обычно водой или потоком воздуха, - с другой.



Рис. 4.29.

Соединение областей полупроводников в батарею тепловых элементов. Зарождение пар электрон-дырка сопровождается поглощением тепла, поэтому необходим нагрев области p-n- перехода вверху рисунка. Рекомбинация пар электрон-дырка сопровождается выделением тепла, поэтому требуется теплоотвод внизу рисунка

Полупроводниковые охладители. Схема работы полупроводниковых охладителей - устройств при пропускании тока через которые, происходит охлаждение одной стороны устройства и нагрев другой, изображена на рис. 4.30. Области Р - и п - типов соединяют в цепочку, по которой пропускают ток. В стыках областей с четными номерами происходит рекомбинация электронов и дырок, при которой выделяется энергия, а в стыках областей с нечетными номерами происходит образование пар электрон - дырка, при котором поглощается энергия. Можно подобрать такую ширину запрещенной зоны и некоторые другие характеристики полупроводника, что выделяться и поглощаться будет именно тепловая энергия. Если создать отвод тепла от стыков, то получится холодильная машина, передающая тепло Обычно более более OT холодного тела к нагретому. области полупроводников разных типов и соединяющие их проводники укладывают, как это показано на рис. 4.30 б. При такой укладке "холодные" стыки

окажутся с одной стороны, а горячие - с другой; получится компактный холодильник, способный обеспечить разность температур до 30-50 К.



Рис. 4.30а.

Соединение областей полупроводников в охладителе. Зарождение пар электрон-дырка сопровождается поглощением тепла, из-за чего происходит охлаждение верхних областей p-n- переходов и соединенной с ними диэлектрической пластины. Рекомбинация пар электрон-дырка сопровождается выделением тепла, которое отводят от нижних областей p-nпереходов и соединенной с ними диэлектрической пластины



Рис. 4.30b.

Соединение областей полупроводников в охладителе. Зарождение пар электрон-дырка сопровождается поглощением тепла, из-за чего происходит охлаждение верхних областей p-n- переходов и соединенной с ними диэлектрической пластины. Рекомбинация пар электрон-дырка сопровождается выделением тепла, которое отводят от нижних областей p-nпереходов и соединенной с ними диэлектрической пластины

Полупроводниковые холодильники широко применяются в технике, когда надо создать миниатюрный легкий холодильник, например, в системах охлаждения датчиков инфракрасного излучения, полупроводниковых лазеров и т.д.

Полупроводниковый транзистор. Если три области полупроводника с разными типами основных носителей соединить, как это показано на рис. 4.31, то возможно создание прибора способного усиливать сигналы, токи и напряжения, так называемого полупроводникового транзистора. В зависимости от того, как чередуются области, транзисторы бывают двух типов: $p - n - p_{\rm u} n - p - n$.



Рис. 4.31. Схема включения полупроводникового транзистора n-p-n типа

Рассмотрим принцип работы n-p-n транзистора. Принципиально важно, чтобы средняя область 2 была тонкой, настолько, чтобы большая часть электронов, прошедших из нижней области 1 в 2, могли "проскочить" в верхнюю область 3, не успев рекомбинировать с дырками области 2. Области 1, 2, 3 называются соответственно эмиттером, базой и коллектором транзистора, к ним подводятся проводники. Эти проводники-выводы также, в основном в радиотехнике, называют эмиттером, базой и коллектором транзистора.

К выводам эмиттера и базы подводится небольшое напряжение порядка 0,3 В, так что переход эмиттер - база - слегка открыт. К выводам коллектора и эмиттера подводится напряжение порядка 3-30 В, так что переход коллектор - база закрыт. Однако электроны, пришедшие из области эмиттера в область базы, только частично (приблизительно один из 20-100 электронов) рекомбинируют с дырками в области базы. Остальные электроны "проскакивают" в область коллектора, не успев рекомбинировать.

Малое изменение напряжения эмиттер - база приведет к увеличению тока через p^{-n} переход эмиттер - база и вызовет еще большее увеличение тока в область коллектора. Тогда на сопротивлении нагрузки появится Таким сильное изменение напряжения. образом, малое изменение напряжения и тока между эмиттером и базой транзистора приводит к большим изменениям напряжения между эмиттером И коллектром Транзистор является компактным прибором, транзистора. способным

обеспечить усиление тока или напряжения; он аналогичен трехсеточной вакуумной радиолампе.

По сравнению с радиолампами транзисторы более компактны (сейчас транзисторы, входящие в состав микросхем, имеют размеры порядка микрометра, а одна микросхема содержит до 10^{6} - 10^{8} транзисторов). Транзисторы также прочны (так как не содержат сеток и стеклянных деталей), долговечны (так как не содержат сильно нагретых деталей) и технологичны (транзисторы, входящие в состав микросхем, производят напылениями и отжигами сразу по 10^{5} - 10^{8} и более штук).

К недостаткам полупроводниковых транзисторов и других полупроводниковых приборов следует отнести их чувствительность к перегреву и, особенно, радиации. Поэтому устройства, предназначенные для работы в условиях сильной радиации, до сих пор иногда конструируют, используя радиолампы.

В заключении отметим, что появление полупроводникового транзистора произвело самую большую техническую революцию в двадцатом веке, поскольку появилась возможность создавать компактные и надежные элементы компьютеров и другой электронной техники, без которых жизнь в наше время оказалась бы просто немыслимой. Важно заметить, что "родились" транзисторы в результате казалось бы очень далеких от нужд практики физических исследований характеристик полупроводников веществ, которые плохо проводят электрический ток и потому, как тогда считали, не будут иметь широкого применения.

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ БИЛЕТЫ

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой ТиЭФ

Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 1

- 1. Кристаллические и аморфные тела. Трансляционная симметрия. Элементарная ячейка. Решетки Браве. Точечные и пространственные группы.
- 2. Ионно-электронная эмиссия, кинетическая и потенциальная. Рассеяние ионов. Эффект затенения. Вторичная ионная масс-спектрометрия.

Амурский государственный университет

Утверждаю	ТиЭФ
Зав. кафедрой	Физика конденсированного состояния
	группа

7 семестр

БИЛЕТ № 2

- 1. Особенности распространения волн в периодических структурах Закон Вульфа-Брэгга. Обратная решетка. Зоны Бриллюэна.
- 2. Атомная структура поверхности. Релаксация, реконструкция, их механизмы. Атомное строение поверхности полупроводников. Связь физических свойств поверхности с ее структурой.

Амурский государственный университет

ТиЭФ

Утверждаю Зав. кафедрой

Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 3

1. Дефекты в кристаллах. Точечные дефекты, их образование и диффузия. Вакансии. Атомы внедрения. Комбинации атомных дефектов. Краевые и винтовые дислокации. Движение дислокаций, переползание и скольжение. Механизмы образования дислокаций в кристалле. Влияние радиационных, механических и термических воздействий на реальную структуру твердых тел.

2. Электронные состояния на поверхности. Поверхностные состояния Тамма и Шокли. Поверхностная зона Бриллюэна. Пространственное распределение потенциала и электронной плотности на поверхности металла, осцилляции Фриделя. Работа выхода и ее составные части.

Амурский государственный университет

Утверждаю	ТиЭФ
Зав. кафедрой	Физика конденсированного состояния
	группа

7 семестр

БИЛЕТ № 4

- 1. Типы химической связи. Структурные и физические особенности ионных, ковалентных, металлических кристаллах. Основные типы межмолекулярного взаимодействия в молекулярных кристаллах: Вандер-Ваальсово, донорно-акцепторное, водородная связь.
- 2. Физическая природа и описание области пространственного заряда в полупроводниках на границах раздела. Распределение электрических зарядов в приповерхностной области полупроводников. Поверхностная емкость полупроводников. Кинетические и неравновесные явления в полупроводниках с учетом поверхности и границ раздела.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

- 1. Исследование кристаллической структуры твердых тел при помощи рентгенографических и электронографических методов. Основы динамической теории Эвальда-Лауэ рассеяния рентгеновских лучей совершенными кристаллами. Влияние температуры, на дифракцию рентгеновских лучей и электронов.
- 2. Контакт металл-полупроводник, гомопереходы, гетеропереходы. Полевые эффекты в полупроводниках и их использование для исследования поверхностных явлений.

ТиЭФ

Утверждаю Зав. кафедрой

Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 6

- 1. Поверхность кристаллов. Релаксация и реконструкция поверхности. Поверхностные дефекты структуры.
- 2. Гетерогенные системы. Межфазная граница. Явления на границе раздела фаз твердое тело-газ. Физическая и химическая адсорбция. Межмолекулярные взаимодействия при физической адсорбции.

Амурский государственный университет

ТиЭФ

Утверждаю Зав. кафедрой

Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 7

- Колебания решетки фононы. Акустическая и оптическая ветви колебаний. Теплоемкость решетки. Дебаевская частота. Фактор Дебая-Валлера в рассеянии рентгеновский лучей. Ангармонизм и тепловое расширение.
- 2. Моно-и полимолекулярная адсорбция. Модель адсорбции Ленгмюра. Адсорбционно-десорбционное равновесие. Теплота физической адсорбции. Зависимость теплоты адсорбции от молекулярного веса адсорбата.

Амурский государственный университет

Утверждаю ТиЭФ Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 8

1. Описание энергетического состояния кристалла при помощи газа квазичастиц. Примеры квазичастиц: фононы, магноны, экситоны, плазмоны. Электроны в металла как квазичастицы. Квазиимпульс. Закон дисперсии. Теорема Блоха. Граничные условия. Плотность

состояний. Статистика газа квазичастиц: бозоны и фермионы. Взаимодействие квазичастиц.

2. Типы химической связи при хемосорбции. Энергия активации и теплота адсорбции. Диссоциативная адсорбция. Потециальные поверхности при хемосорбции. Хемосорбция на неоднородной поверхности.

Амурский государственный университет

Утверждаю ТиЭФ Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния

7 семестр

группа

БИЛЕТ № 9

- 1. Электронные состояния в кристаллах. Одноэлектронная модель. Приближение сильной и слабой связи. Зонная схема и типы твердых тел.
- 2. Адсорбция. Теория Брунауера-Эммета-Тейлора. Электронные состояния адатома. Изменение работы выхода при адсорбции, дипольная модель, модель Лэнга. Атомная структура адсорбированного слоя. Взаимодействие адсорбированных частиц. Десорбция, поверхностная диффузия.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой

ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

- 1. Вырожденный электронный газ. Статистика электронного газа в полупроводниках и металлах. Электронная теплоемкость. Поверхность Ферми. Тензор эффективных масс. Электроны и дырки. Циклотронная масса.
- 2. Понятия каталитической реакции и катализатора. Гомогенные и гетерогенные каталитические реакции. Активность и селективность катализаторов. Общие теории и модели катализа. Стадийные механизмы и компенсация энергии разрыва связей в гетерогенном катализе. Неравновесные процессы.

ТиЭФ

Утверждаю Зав. кафедрой

Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 11

- 1. Зонная структура твердого тела и методы ее расчета. Влияние симметрии на зонную структуру твердого тела. Метод ячеек. Метод почти свободных электронов. Метод ортогонализованных плоских волн. Метод присоединенных плоских волн. Метод функций Грина. Метод псевдопотенциала.
- Классификация фотостимулированных процессов на поверхности. Фотокаталитические процессы Фотокатализаторы. Фотокаталитические реакции в гетерогенных системах газ-твердое тело и жидкость-твердое тело.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 12

- 1. Исследование зонной структуры твердого тела методами рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии. Фотоэлектронная спектроскопия валентных зон кристаллов. Приведенная плотность состояний. Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением как метод исследования дисперсии валентных зон.
- 2. Фотоадсорбция и фотодесорбция. Фотосорбционно активное поглощение света в гетерогенных системах. Активные центры поверхности.

Амурский государственный университет

Утверждаю ТиЭФ Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

- 1. Приповерхностная область кристалла. Поверхностные дефекты и уровни Тамма. Заряжение поверхности, приповерхностный загиб зон, контактный потенциал. Уровень Ферми в объеме и на поверхности.
- 2. Фотодеструкция твердого тела. Фотохимические реакции В гетерогенных системах. Фотостимулированное дефектообразование в твердых телах в подпороговой области энергий.

v 1		e e	L
Утверждаю			ТиЭФ
Зав. кафедрой		Физика конденсированного состояния	
			группа

7 семестр

БИЛЕТ № 14

- 1. Молекулярные кристаллы. Энергетическая структура ионных состояний в ОМК. Экситоны Френкеля и экситоны переноса заряда. Комплексы переноса заряда и ион-радикальные соли.
- Зародышеобразование. 2. Механизмы роста пленок. Эпитаксия. Особенности физических процессов в тонких пленках.

Амурский государственный университет

ТиЭФ

Утверждаю Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

- 1. Квазидвумерные системы в полупроводниках: гетероструктуры. Структуры металл- диэлектрик- полупроводник (МДП-структуры). Размерное квантование электронного спектра.
- 2. Методы Дифракция исследования поверхности. медленных электронов. Фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия. Сканирующая туннельная микроскопия. Электрофизические методы. Применение масс-спектрометрии В исследовании термо-И фотохимических реакции на поверхности твердого тела. Времяисследовании пролетный метод В лазерно-стимулированной десорбции. Методы УФ- и видимой оптической спектроскопии и люминесценции. ИК-спектроскопия в исследованиях поверхности твердого тела.

ТиЭФ

Утверждаю Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 16

- 1. Электронный спектр и плотность состояний электронов В квантующем магнитном поле. Эффект де Гааза-ван-Альфена. Спектр квазидвумерных электронов в поперечном квантующем магнитном поле.
- 2. Жидкокристаллическое состояние вещества. Термотропные И лиотропные жидкие кристаллы. Скалярный и тензорный параметр порядка. Жидкокристаллическое состояние в растворах жестких стержней. Теория Онзагера.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой

ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 17

- 1. Кинетическое уравнение. Электро- и теплопроводность. Времена релаксации. Механизмы рассеяния электронов. Рассеяние на примесях и дефектах. Электрон-фононное рассеяние. Нормальные процессы, процессы переброса. Магнитосопротивление и эффект Холла.
- 2. Жидкокристаллическое упорядочение в растворах цепных молекул со свободно-сочлененным и персистентным механизмом гибкости. Жидкокристаллическое упорядочение в расплавах термотропных жидких кристаллов. Теория Майера-Заупе.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой

ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

- 1. Металлы с большой длиной пробега электронов. Аномальный скинэффект. Циклотронный резонанс и размерные эффекты. Проникновение электромагнитного поля в металл. Голиконы.
- Анизотропия свойств жидких кристаллов: магнитных, оптических, диэлектрических, вязкоупругих. Связь диамагнитной и оптической анизотропии жидкого кристалла с параметром порядка. Анизотропия диэлектрической проницаемости жидких кристаллов и ее релаксация теория Майера-Мейера.

Утверждаю Зав. кафедрой ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 19

- 1. Полупроводники. Электронная структура типичных полупроводников. Германий и кремний. Узкозонные полупроводники. Примесные уровни. Доноры и акцепторы. Статистика электронов и положение Ферми-уровня в невырожденных полупроводниках собственном и примесных.
- Переходы Фрёдерикса в магнитных и электрических полях. Пороговый потенциал деформации жидкого кристалла и динамика перехода.

Амурский государственный университет

Утверждаю ТиЭФ Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния ______группа

7 семестр

- 1 Рассеяние свободных носителей тока В полупроводниках. Подвижность И длина свободного пробега носителей тока. Электропроводность полупроводников. Явления В сильных электрических полях. Термоэлектрические явления В полупроводниках. Гальвано- и термомагнитные эффекты.
- 2. Вращательная вязкость жидких кристаллов. Метод вращающегося магнитного поля (эксперимент Цветкова).

ТиЭФ

Утверждаю Зав. кафедрой

Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 21

- 1. Неравновесные носители тока. Распределение неравновесных носителей тока в полупроводниках. Квазиуровни Ферми и статистика заполнения уровней дефектов. Особенности переноса неравновесных носителей тока. Диффузия неравновесных носителей тока и их дрейф в электрическом поле.
- 2. Фазовые переходы и предпереходные явления в жидких кристаллах. Теория Ландау-Де-Жена. Флуктуации параметра порядка при подходе к точке фазового перехода. Флуктуационные теории фазовых переходов в жидких кристаллах.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 22

- 1. Диэлектрики. Электрострикция и пьезоэлектричество. Пироэлектрики и сегнетоэлектрики. Электрический гистерезис. Аномалии физических свойств сегнетоэлектриков в области фазовых переходов.
- Макроскопическое и микроскопическое описание жидкостей. Формализм частичных функций распределения в каноническом и большом каноническом ансамблях. Цепочка уравнений ББГКИ. Флуктуационные теоремы. Уравнение Орнштейна-Цернике.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой

ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 23

1. Тензор упругих постоянных и упругая деформация. Пластичность кристаллов. Предел текучести. Упрочение. Внутреннее трение.

2. Интегральные уравнения теории жидкости (приближение Перкуса-Йевика. гиперцепное среднесферическое приближение). И функций вдали вблизи Асимптотики корреляционных И ОТ Термодинамическая критических точек. теория возмущений. Перенормированные диаграммные разложения и современная теория частиц дальнодействующим систем многих С потенциалом: кулоновские системы, полярные системы.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 24

- 1. Механизмы поглощения фотонов. Поглощение свободными носителями. Решеточное поглощение. Межзонные прямые и непрямые переходы, правила отбора.
- 2. Теория поверхностных явлений. Обобщенная теория ван-дер-Ваальса. Профили функций распределения в поверхностном слое вдали и вблизи от критической точки. Капиллярные волны. Электростатика поверхностных слоев.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

- 1 Экситоны. Спектры собственного поглощения, межзонная (комбинированная) плотность состояний, сингулярности Ван-Хова. Экситонные эффекты в оптических спектрах. Несобственное поглощение В твердых телах. Поверхностное поглощение. Внутрицентровые переходы. Фотоионизация дефектов. Многофотонные процессы. Комбинационное рассеяние света в кристаллах. Поглощение связанными носителями.
- 2. Кооперативные моды движения жидкостей при низких частотах. Континуальная модель. Распространение звуковых волн. Основные уравнения движения в вязко-упругой теории. Распространение поперечных мод. Экспериментальное изучение распространения

поперечных мод в жидкостях по спектрам деполяризованного рассеяния света. Распространение продольных мод. Спектры Мандельштамма-Бриллюэна. Упругие модули, скорость звука в жидкостях.

Амурский государственный университет

Утверждаю ТиЭФ Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 26

- Люминесценция. Времена жизни возбуждений. Флуоресценция. Безызлучательные переходы. Квантовый выход люминесценции. Люминесценция кристаллов. Экситонная люминесценция Межзонная люминесценция. Рекомбинационная люминесценция. Люминесценция с участием дефектов. Люминесценция связанных экситонов. Внутрицентровая люминесценция. Туннельная люминесценция. Кооперативная люминесценция.
- 2. Рассеяние рентгеновских лучей на жидкостях. Статический структурный фактор жидкостей. Эффективное сечение рассеяния нейтронов на макроскопических образцах. Закон рассеяния. Обсуждение эксперимента по рассеянию нейтронов.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

- 1. Оптические спектры молекулярных кристаллов. Экситонное поглощение. Правило Урбаха. Механизмы и эффективность переноса энергии. Спектры и квантовый выход люминесценции.
- 2. Вынужденная анизотропия во внешних электрических полях. Электрическое двойное лучепреломление газов и жидкостей, способы его наблюдения, константа Керра. Классическая и квантовая теории эффекта Керра. Эффект Фойхта и его связь с эффектом Керра.

Утверждаю ТиЭФ Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 28

- 1. Диамагнетизм свободного электронного газа. Спиновый парамагнетизм. Закон Кюри. Ферромагнетизм. Молекулярное поле Вейсса. Обменное взаимодействие. Ферромагнитные домены. Энергия анизотропии. Доменная стенка. Антиферромагнетики. Ферриты.
- 2. Электрооптические эффекты в растворах макромолекул. Способы расчета стационарного ЭДЛ жесткоцепных полимеров в слабом поле. Расчет нестационарного ЭДЛ при включении поля. Расчет нестационарного ЭДЛ при выключении поля. ЭДЛ в слабом синусоидальном поле.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой

ТиЭФ

Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 29

- 1. Электронный газ во внешнем постоянном магнитном поле. Циклотронный резонанс. Ядерный магнитный резонанс.
- 2. Электрические эффекты в коллоидных дисперсных системах. Расчет стационарных электрооптических эффектов дисперсных систем в поле произвольной величины. Влияние полидисперсности на электрооптические эффекты.

Амурский государственный университет

Утверждаю ТиЭФ Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 30

1. Равновесие фаз. Фазовые переходы 1 и 11 рода. Флуктуации. Твердые растворы и промежуточные фазы. Равновесие в многокомпонентных

системах и правило фаз. Диаграмма равновесия. Кинетика фазовых превращений. Диффузионные и бездиффузионные превращения.

2. Электрооптические методы определения анизотропии поляризуемости и постоянного дипольного момента коллоидных частиц.

Амурский государственный университет

Утверждаю ТиЭФ Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 31

- 1. Переходы металл-диэлектрик в системе электронов. Переход Андерсона: Край подвижности в электронном спектре. Переход Мотта.
- Основные свойства и методы получения дисперсных систем. Термодинамика пограничного слоя. Основные электрокинетические явления. Модели Гельмгольца, Гуи-исследуемых веществ. Динамический ЯМР. ЯМР-релаксация в жидкостях: основы теории, связь с молекулярной подвижностью.

Амурский государственный университет

Утверждаю ТиЭФ Зав. кафедрой Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 32

- 1. Сверхпроводимость. Эффект Мейсснера, Сверхпроводники 1 и 11 рода. Вихри и вихревые структуры. Основы микроскопической и термодинамической теории. Куперовские пары. Энергетическая щель и квазичастицы в сверхпроводнике. Туннельный эффект.
- 2. Физические основы ЭПР. ЭПР радикалов и ионов металлов. СТС. Спиновый обмен. Применение ЭПР для исследования вещества в конденсированном состоянии.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой

ТиЭФ Физика конденсированного состояния

7 семестр

БИЛЕТ № 33

- 1. Модель Зоммерфельда для металла. Теория термоэлектронной эмиссии Ричардсона. Влияние электрического поля на термоэлектронную эмиссию. Особенности термоэлектронной эмиссии полупроводников.
- 2. Электрические и магнитные свойства кристаллов и их связь с параметрами магнитного резонанса (ЯМР, ЯКР, ЭПР). Диэлектрики, полупроводники, металлы, сверхпроводники. Пара- и пироэлектрики. Ферро-, ферри- и антиферромагнетики. Фазовые переходы и их исследование методами магнитного резонанса.

Амурский государственный университет

Утверждаю	ТиЭФ
Зав. кафедрой	Физика конденсированного состояния
	группа

7 семестр

БИЛЕТ № 34

- 1. Автоэлекгронная эмиссия. Теория Фаулера. Автоэлектронная эмиссия. Теория Фаулера-Норгейма. Распределение электронов по энергиям. Особенности автоэлектронной эмиссии полупроводников. Автоэлектронная микроскопия. Взрывная эмиссия электронов. Эмиссия электронов из системы металл- диэлектрик- металл. Сканирующая туннельная микроскопия. Микроскоп атомных сил.
- 2. Особенности ЯМР в парамагнитных соединениях: парамагнитный сдвиг, ускорение релаксации, найтовский сдвиг. Новые возможности, возникающие в парамагнитных соединениях для анализа строения и динамики жидкостей и твердых тел. Основные представления об особенностях ЯМР в магнитоупорядоченных веществах.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр
- 1. Поверхностная ионизация. Уравнение Саха-Ленгмюра. Влияние электрического поля на поверхностную ионизацию. Десорбция полем. Автоионная микроскопия.
- 2. Проявление электронного строения молекул в спектрах магнитного резонанса (ЯМР, ЯКР, ЭПР). Типы химической связи в молекулах. SP°-гибридизация. Конформации молекул. Изомеры.

Амурский государственный университет

Утверждаю	ТиЭФ
Зав. кафедрой	Физика конденсированного состояния
	группа

7 семестр

БИЛЕТ № 36

- Фотоэлектронная эмиссия. Теория Фаулера. Взаимодействие света с веществом. Особенности фотоэлектронной эмиссии с полупроводников и щелочно-галлоидных кристаллов, экситоны. Фотоэлектронная спектроскопия.
- Микроструктура жидкости. Характер взаимодействия молекул в жидкости (ван дер Ваальсовские взаимодействия, дипольные взаимодействия, водородная связь). Диффузия и самодиффузия, экспериментальное определение коэффициентов диффузии в растворах методом ЯМР.

Амурский государственный университет

Утверждаю Зав. кафедрой

ТиЭФ Физика конденсированного состояния группа

7 семестр

БИЛЕТ № 37

- 1. Вторично-электронная эмиссия. Механизмы взаимодействия электронов с твердым телом. Упругое и неупругое рассеяние, длина свободного пробега. Распределение вторичных электронов по энергии. Дифракция электронов. Характеристические потери энергии электронов. Электронная Оже-спектроскопия. Спектроскопия потенциалов появления.
- 2. Ближний порядок в воде и структура льда. Растворы ионов, поверхностно активных веществ, лиотропные жидкие кристаллы. Спектры ЯМР и скорость магнитной релаксации в этих системах.