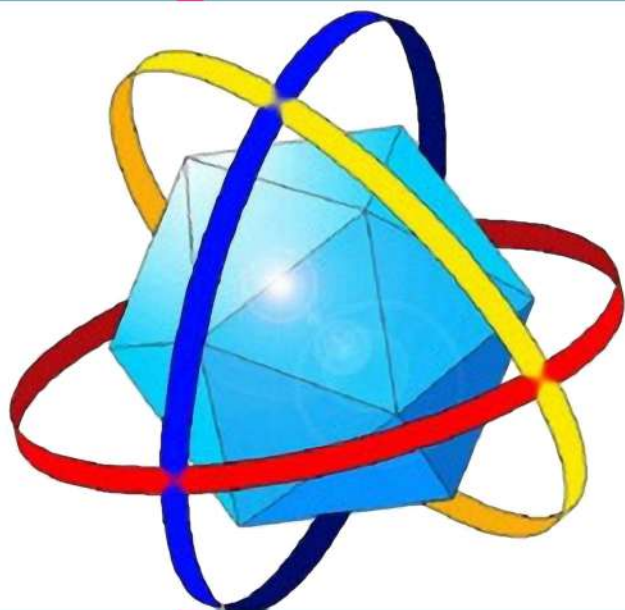


Кемеровский государственный университет

Л. В. Кузьмина, Е. Г. Газенаур  
В. И. Крашенинин

# Задачник по химии твёрдого тела

Учебное  
пособие



Кемерово  
2010

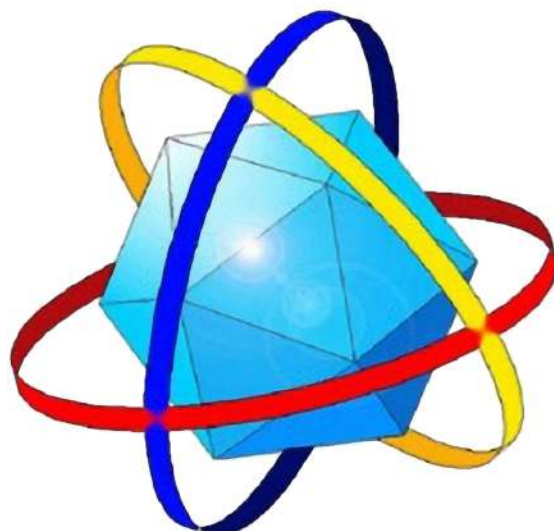
Министерство образования и науки РФ  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Кемеровский государственный университет»

Кафедра химии твердого тела

## **ЗАДАЧНИК ПО ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**Учебное пособие**

---



Кемерово 2010

**ББК Г521я73-4**

**УДК 541.67**

**К 89**

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»*

**Рецензенты:**

д.ф.-м.н, профессор, зам. директора по научной работе Института углехимии и химического материаловедения СО РАН **Б. П. Адуев**;  
д.х.н, профессор, декан химико-технологического фак-та КузГТУ  
**Т. Г. Черкасова**

**Кузьмина, Л. В.**

**К 89** Задачник по химии твердого тела: учебное пособие /  
Л. В. Кузьмина, Е. Г. Газенаур, В. И. Крашенинин; ГОУ ВПО  
«Кемеровский государственный университет». – Кемерово, 2010. –  
64 с.

**ISBN 978-5-8353-1093-7**

Учебное пособие разработано для студентов специальности и направления «Химия» специализации «Химия твердого тела». Пособие является дополнением к спецпрактикуму по химии твердого тела. В структуру учебного пособия включены задачи по некоторым разделам физикохимии твердого тела, являющиеся наиболее актуальными согласно специфике преподавания данной дисциплины на кафедре химии твердого тела КемГУ и тех научных направлений, по которым студенты специализации пишут выпускные квалификационные работы.

**ISBN 978-5-8353-1093-7**

**ББК Г521я73-4**

© Кузьмина Л. В., Газенаур Е. Г.,  
Крашенинин В. И., 2010

© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный  
университет», 2010

## ВВЕДЕНИЕ

В любой области современной техники используются твердые материалы с различными физико-химическими свойствами – механическими, электрическими, магнитными и т. д. При этом возникает потребность в создании как новых материалов с заранее заданными свойствами, так и в улучшении свойств известных материалов. Очевидно, что специалисты, работающие над решением этих задач, должны обладать глубокими знаниями в области физикохимии твердого тела, а также уметь использовать их при решении практических задач.

Учебным планом специализации «Химия твердого тела» предусмотрено изучение теоретического курса и проведение лабораторного спецпрактикума по химии твердого тела. Настоящее учебное пособие является дополнением к данным видам учебного процесса.

В структуру предлагаемого учебного пособия включены общие вопросы кристаллического строения твердых тел, типов химической связи, динамики решетки и дефектной структуры, рассматриваются наиболее существенные особенности металлов и полупроводников; приведены примеры их практического применения в виде задач без решений, поскольку авторы считают, что задачи надо решать, а не смотреть в решения.

Пособие содержит краткий теоретический материал по каждой теме – основные законы и формулы – и может служить как справочный материал для решения задач.

Цель учебного пособия состоит в том, чтобы выработать у обучающихся самостоятельный подход к любой физико-химической проблеме, умение понимать, думать и размышлять.

Учебное пособие адресовано студентам третьего, четвертого и пятого курсов химического факультета специализации «Химия твердого тела», а также магистрантам, обучающимся по программам «Физическая химия» и «Химия твердого тела» в Кемеровском государственном университете.

Кроме того, данное пособие может быть полезно специалистам в области материаловедения, студентам химических и химико-технологических специальностей техникумов и вузов.

## ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Твердые тела можно классифицировать в соответствии с различными критериями. Среди более важных из них – разделение твердых тел на кристаллические и аморфные.

Кристаллическим твердым телом называют твердое тело, у которого расположение атомов периодически повторяется и поверхностные грани которого с большей степенью вероятности располагаются относительно друг друга под вполне определенными углами.

Примеры кристаллических твердых тел – кварц, каменная соль, алмаз, рубин и т. д.

Аморфные тела проявляют главным образом ближний порядок в связях между ближайшими соседями. Эта же ситуация характерна и для стеклообразных тел.

Примеры аморфных тел – угольная сажа, селен, сурьма, стекло, некоторые полимеры и т. д.

Пример стеклообразного твердого тела – силикатное стекло.

Таким образом, подлинно твердыми телами, с научных позиций, являются только кристаллы, которые можно классифицировать по макроструктуре, т.е. рассматривать *моно-* и *поликристаллы*.

*Поликристаллы* состоят из отдельных мелких кристаллов, сцепленных в единое твердое тело межатомными и межмолекулярными силами.

Отдельные кристаллы, не содержащие никаких границ раздела, называются *монокристаллами*.

Кристаллы можно классифицировать по типу химической связи, действующей между атомами твердого тела.

Наиболее слабо связаны атомы в молекулярных кристаллах. Связь между атомами в таких кристаллах осуществляется слабыми электростатическими силами, называемыми силами *Ван-дер-Ваальса* (энергия связи составляет  $0,08 \div 0,2$  эВ). Их возникновение определяется индуцированием (наведением) дипольного электрического момента в атомах от электрического поля дипольного момента соседних атомов. Потенциальная энергия взаимодействия между диполями (приводящая к притяжению) дается выражением [2]:

$$E_{\text{притяж}} = -A/r^6. \quad (1.1)$$

По мере уменьшения межатомного расстояния ( $r$ ) электронные оболочки атомов начнут перекрываться и появятся силы отталкивания. Их возникновение объясняется принципом Паули, согласно которому каждое квантовое состояние может быть занято лишь одним электроном. Зависимость энергии отталкивания от расстояния между атомами можно описать с помощью характерной длины. Полную энергию можно записать в виде [2]:

$$E = -\frac{A}{r^6} + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right). \quad (1.2)$$

Энергия образующейся связи и равновесное расстояние  $r_0$  между связанными атомами определяются параметрами:  $A$ ,  $B$ , а  $\rho$  – характерная длина. Характерная длина мала по сравнению с межатомным расстоянием.

Быстрое уменьшение энергии взаимодействия с расстоянием приводит к тому, что связь должна быть устойчивой только между ближайшими соседями. Поэтому Ван-дер-Ваальсова связь оказывается слабой.

Несколько большими значениями энергии связи ( $0,2 \div 0,65$  эВ) обладают кристаллы с *водородными* связями. Атом водорода, имеющий один электрон, способен к образованию единственной химической связи. Образовавшийся при этом положительный заряд может притягиваться к находящемуся рядом сильно электроотрицательному атому и образовывать вторую связь. Таким электроотрицательным партнером могут быть атомы кислорода, фтора.

Следующий вид кристаллов, с еще большими значениями энергии связи ( $1,08 \div 4,35$  эВ), – металлы. В первом приближении модель металла – упорядоченно расположенные ионы металла, погруженные в электронный газ, заполняющий все твердое тело. Химическая связь в этом случае определяется электростатическим взаимодействием между ионными остатками атомов металла с почти свободными электронами.

Металлические структуры характеризуются редким расположением атомов (большое межъядерное расстояние) и большим числом ближайших соседей у каждого атома в кристаллической решетке.

Слабость каждой отдельной связи проявляется в том, что межъядерные расстояния больше, чем в двухатомных молекулах. Однако полная энергия связи в металлических кристаллах больше, чем в

отдельных молекулах, поскольку общее количество связей в кристалле металла значительно выше (хотя каждая из них становится слабее).

Если к твердому телу приложить внешнее электрическое поле, то делокализованные электроны будут свободно перемещаться в кристалле, создавая электрический ток. Такие электроны получили название *электронов проводимости*.

Для многих неметаллических твердых тел характерна химическая связь, называемая *ковалентной* или *гомеополярной* (энергия связи  $1,5 \div 12,5$  эВ). Это связь, при которой пара электронов одновременно принадлежит двум атомам.

Для ковалентной связи характерна четко выраженная направленность действия межатомных сил.

К твердым телам с ковалентной связью относится большинство органических соединений – вещества со связью между парами атомов галогенов, водорода, азота и кислорода; вещества, состоящие из атомов IV группы, V группы; VI группы Периодической системы с числом ближайших соседей вокруг каждого атома  $8-N$ , где  $N$  – номер группы Периодической системы. Число ближайших соседей называется *координационным числом*.

Помимо *ковалентной* связи, неметаллические кристаллы могут обладать *ионной* химической связью (энергия связи  $7,8 \div 10,5$  эВ). Этот вид связи возникает при взаимодействии противоположно заряженных ионов.

Типичный пример ионной связи является кристалл NaCl. Количество энергии взаимодействия в случае ионной связи описывается уравнением, которое представляет просто энергию кулоновского притяжения [2]:

$$E_{\text{кул}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.3)$$

Полная энергия образования одной молекулы ионного кристалла из ионов, удаленных друг от друга на бесконечное расстояние, записывается [2]:

$$E_i = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + C \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \quad (1.4)$$

где  $\alpha$  – постоянная Моделунга, определяемая геометрией решетки;  $C$ ,  $\rho$  – константы;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная;  $r$  – расстояние между ядрами.

При равновесном значении расстояния  $r$  [2]:

$$E_{\text{равн}} = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[ 1 - \left( \frac{\rho}{r_0} \right) \right]. \quad (1.5)$$

Учтем, что  $\frac{\rho}{r_0} = [2 + (72\pi\epsilon_0 r_0^4 / \alpha e^2 \chi)]^{-1}$ .

Таким образом, энергию связи можно вычислить, если известны величины: равновесное значение периода решетки, постоянная Моделунга и сжимаемость  $\chi$ .

В большинстве неметаллических кристаллов имеет место *смешанная* химическая связь, которая представляет собой результат резонанса между ионной и ковалентной конфигурациями зарядов. Для осуществления чисто ионной связи в соединении необходимо наличие двух компонент: существенно электроположительной (которая может быть легко ионизована, чтобы образовать катион) и существенно электроотрицательной (имеющей, по возможности, большое сродство к электрону, чтобы образовать анион). Этим требованиям довольно хорошо удовлетворяют галогениды щелочных металлов, в которых существуют все условия для перехода электрона от катиона к аниону. Однако в соединениях элементов с не столь явно выраженными электроположительными и электроотрицательными свойствами степень перехода заряда от катиона к аниону значительно менее 100 %. Если рассматривать соединения элементов, у которых разность электроотрицательностей становится меньше, будет наблюдаться непрерывный переход от чисто ионных связей к чисто ковалентным.

В заключение данной главы в таблице 1 представлены типы кристаллических решеток и их особенности.



Таблица 1.1

### Типы кристаллических решеток

<i>Особенность кристаллической решетки</i>	<i>Тип кристаллической решетки</i>			
	<i>Молекулярная</i>	<i>Ионная</i>	<i>Атомная</i>	<i>Металлическая</i>
<i>Частицы в узлах решетки</i>	Молекулы	Катионы и анионы	Атомы	Катионы и атомы металлов
<i>Характер связи между частицами</i>	Силы межмолекулярного взаимодействия (в том числе водородные связи)	Ионные связи	Ковалентные связи	Металлическая связь
<i>Прочность связи</i>	Слабая	Прочная	Очень прочная	Разной прочности
<i>Отличительные физические свойства веществ</i>	Легкоплавкие или возгоняющиеся, небольшой твердости, многие растворимы в воде	Тугоплавкие, твердые, многие растворимы в воде. Растворы и расплавы проводят электрический ток	Очень тугоплавкие, очень твердые, практически нерастворимы в воде	Высокая электро- и теплопроводность, металлический блеск
<i>Примеры веществ</i>	Йод, вода, сухой лед	Хлорид натрия, гидроксид калия, нитрат бария	Алмаз, кремний, бор, германий	Медь, калий, цинк, железо



## Практические задания к главе 1

### Задание 1.1.

Какие частицы образуют кристалл нитрата натрия?

- 1) атомы Na, N, O;
- 2) ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{N}^{5+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ;
- 3) молекулы  $\text{NaNO}_3$ ;
- 4) ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

### Задание 1.2.

Известно, что в кристалле, в котором связи обусловлены силами Ван-дер-Ваальса, равновесное межатомное расстояние  $r_0 = 1,50 \text{ \AA}$ , а энергия на 10 % меньше, чем в случае, когда учитываются только силы притяжения. Чему равна характерная длина  $\rho$ , входящая в выражение (1.2)?

### Задание 1.3.

Расстояние  $r_0$  между ближайшими соседями в KBr равно  $3,30 \text{ \AA}$ . Бромистый калий имеет кристаллическую решетку каменной соли ( $\alpha = 1,748$ ). Сжимаемость этого вещества -  $\chi = 6,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ . Покажите, что характерная длина потенциала отталкивания  $\rho$  равна  $3,37 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ , а энергия связи, отсчитанная от энергии удаленных ионов,  $E_{\text{равн}} = 6,85 \text{ эВ}$  на молекулу.

### Задание 1.4.

В молекуле KF равновесное межъядерное расстояние  $r_0$  равно  $2,67 \text{ \AA}$ , а энергия связи ( $-E_i$ ) относительно энергии бесконечно удаленных ионов на  $0,50 \text{ эВ}$  на молекулу меньше энергии кулоновского притяжения, что обусловлено отталкиванием при перекрытии электронных оболочек. Известно, что сродство к электрону у фтора равно  $4,07 \text{ эВ}$  на электрон, а первый потенциал ионизации калия составляет  $4,34 \text{ В}$ . Покажите, что энергия, необходимая для разделения молекулы на два нейтральных атома, равна  $-0,945 E_i$ .

### Задание 1.5.

Почему ионную химическую связь считают ненаправленной?

**Задание 1.6.**

Какой тип кристаллической решетки имеют вещества, характеризующиеся высокой электропроводностью?

- 1) ионная;
- 2) металлическая;
- 3) атомная;
- 4) молекулярная.

**Задание 1.7.**

В каком случае ионная связь должна быть наиболее и наименее прочной – у NaCl, NaF или NaBr? Ответ обосновать.

**Задание 1.9.**

Для твердых веществ с ионной кристаллической решеткой характерна низкая:

- 1) температура плавления;
- 2) энергия связи;
- 3) растворимость в воде;
- 4) летучесть.

**Задание 1.10.**

Укажите вещества, которые в твердом состоянии имеют атомные кристаллические решетки:

- 1) алмаз;
- 2) хлор;
- 3) оксид кремния(IV);
- 4) оксид кальция.

**Задание 1.11.**

Что такое энергия связи в ионном соединении?

- 1) энергия, выделяющаяся при образовании кристалла из бесконечно удаленных ионов;
- 2) энергия, выделяющаяся при образовании кристалла из бесконечно удаленных атомов;
- 3) энергия отрыва иона с поверхности кристалла;
- 4) энергия удаления иона из объема кристалла.

**Задание 1.12.**

Укажите молекулу с наибольшей энергией связи:

- 1) фтороводород;
- 2) хлороводород;
- 3) бромоводород;
- 4) йодоводород.

**Задание 1.13.**

На какое физическое свойство образование межмолекулярных водородных связей не оказывает влияния?

- 1) электропроводность;
- 2) плотность;
- 3) температура кипения;
- 4) температура плавления.

**Задание 1.14**

Какие характерные особенности элементов-металлов способствуют образованию металлической связи?

**Задание 1.15.**

Выберите пары веществ, все связи в которых ковалентные:

- 1) NaCl, HCl;
- 2) CO<sub>2</sub>, NO;
- 3) CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>K;
- 4) SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>.

**Задание 1.16.**

Основные свойства ковалентной связи:

- 1) насыщенность и направленность;
- 2) ненасыщенность и направленность;
- 3) насыщенность и ненаправленность;
- 4) ненасыщенность и ненаправленность.

**Задание 1.17.**

Дайте сравнительную характеристику металлической, ковалентной и ионной химической связи.

**Задание 1.18.**

Ионный тип связи характеризует:

- 1) направленность связи и большая энергия связи;
- 2) ненаправленность связи и большая энергия связи;
- 3) ненаправленность связи и маленькая энергия связи;
- 4) направленность связи и маленькая энергия связи.

**Задание 1.19.**

Металлический характер свойств в ряду Mg-Ca-Sr-Ba:

- 1) уменьшается;
- 2) возрастает;
- 3) не изменяется;
- 4) уменьшается, а затем возрастает.

**Задание 1.20.**

Наиболее выражен характер ионной связи в соединении:

- 1) NaCl;
- 2) LiCl;
- 3) KCl;
- 4) HCl.

**Задание 1.21.**

Наибольшую температуру плавления имеет вещество, формула которого:

- 1) CH<sub>4</sub>;
- 2) SiO<sub>2</sub>;
- 3) Sn;
- 4) KF.

**Задание 1.22.**

Наименьшую температуру плавления имеет вещество, формула которого:

- 1) SiH<sub>4</sub>;
- 2) PH<sub>3</sub>;
- 3) H<sub>2</sub>S;
- 4) HCl.

### Задание 1.23.

Межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами:

- 1) метанола;
- 2) алмаза;
- 3) поваренной соли;
- 4) металла.

### Задание 1.24.

Какая связь называется ковалентной?

- 1) связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением;
- 2) связь между молекулами, содержащими водород и сильно электроотрицательный элемент;
- 3) связь, осуществляемая посредством общих электронных пар;
- 4) связь, осуществляемая относительно свободными электронами между ионами.

## ГЛАВА 2. ДИНАМИКА РЕШЕТКИ

В твердом теле атомы при любой температуре, включая  $0\text{ K}$ , непрерывно совершают *колебания* около их среднего положения равновесия. При небольших амплитудах такие колебания можно считать *гармоническими*. С повышением температуры амплитуда и энергия этих колебаний увеличивается. Так как атомы в твердом теле сильно связаны друг с другом, то возбуждение колебаний одного из атомов передается ближайшим атомам, которые в свою очередь передаются ближайшим соседям. Этот процесс подобен процессу распространения звуковых волн в твердом теле. Все возможные колебания сильно связанных между собой атомов можно представить как совокупность взаимодействующих упругих волн различной длины, распространяющихся по всему объему кристалла.

Таким образом, анализ динамики кристаллической решетки можно проводить путем рассмотрения волн в веществе.

Волна колебаний кристаллической решетки представляет собой повторяющуюся и систематическую последовательность смещений атомов из положения равновесия, которая характеризуется следующими параметрами: скоростью распространения  $v$ , длиной волны  $\lambda$  или волновым вектором  $|k| = 2\pi/\lambda$ , частотой  $\nu$  или угловой частотой  $\omega = 2\pi\nu = vk$  [1].

Рассматривая возвращающие силы, действующие на смещенные атомы, можно написать уравнение движения для любого смещения и получить дисперсионное уравнение, связывающее частоту с длиной волны.

С классической точки зрения, волна, которая удовлетворяет данному дисперсионному уравнению, может иметь любую амплитуду.

Для рассмотрения энергетического спектра колебаний решетки достаточно волнового приближения, учитывающего периодичность расположения атомов в кристаллической решетке.

*Линейная одноатомная цепочка.*

Плоскую волну, распространяющуюся в однородном твердом теле вдоль оси  $x$  можно записать в виде [1,2]:

$$u = A \exp[i(kx - \omega t)], \quad (2.1)$$

где  $u$  – смещение,  $A$  – амплитуда,  $k$  – волновой вектор и  $\omega$  – угловая частота.

Представим линейную цепочку в виде шариков, связанных пружинами. В этой модели возникающая при растяжении или сжатии возвращающая сила, действующая на атом, линейно зависит от расстояния до ближайших соседей и не зависит от положения более удаленных атомов.

Таким образом, дисперсионное уравнение для продольных волн, которые могут распространяться в линейной одноатомной цепочке, при учете взаимодействия только с ближайшими соседями запишется как [2,4]:

$$\omega = \pm 2 \left( \frac{\mu}{m} \right)^{1/2} \sin(ka/2) = \pm \omega_m \sin(ka/2). \quad (2.2)$$

Знаки плюс и минус отвечают волнам, распространяющимся в противоположных направлениях.

Движение в любой точке решетки является периодическим во времени. В области больших длин волн или низких частот диспер-

сия отсутствует, так что фазовая скорость  $\omega/k$  и групповая скорость  $\partial\omega/\partial k$  совпадают и оказываются равными скорости звука  $v_0$ . Даже если известна скорость  $v_0$  обычных звуковых волн в твердом теле, то можно рассчитать межатомный коэффициент жесткости по формуле [2]:

$$\chi \approx m \left( v_0 / a \right)^2. \quad (2.3)$$

В общем виде зависимости фазовой и групповой скоростей от  $k$  имеют вид соответственно [2]:

$$v = \omega/k = v_0 \cos \left[ \frac{\sin(ka/2)}{ka/2} \right], \quad (2.4)$$

$$v_g = \partial\omega/\partial k = v_0 \cos(ka/2). \quad (2.5)$$

Групповая скорость обращается в нуль, когда соседние атомы движутся в противофазе, что происходит при  $k = \pm\pi/a$  или при длине волны  $\lambda = 2a$ .

Волна, соответствующая условию  $k = \pi/a$ , является стоячей волной, а не бегущей.

Волна, у которой угловая частота больше, чем  $\omega_m = 2v_0/a$ , не может распространяться в воображаемом кристалле, поскольку, в соответствии с выражением (2.2), она должна иметь комплексное значение волнового вектора приводит к сильному затуханию.

Таким образом, волны, для которых  $\omega > \omega_m$ , лежат в запрещенной области частотного спектра.

В упругой среде могут возбуждаться любые колебания, однако число различающихся друг от друга мод колебаний решетки конечного размера из дискретных атомов строго ограничено. Для того чтобы найти распределение этих мод по частотам или волновым векторам, рассмотрим линейную одноатомную цепочку из  $N+1$  атомов, имеющую длину  $Na$ . Предположим, что концевые атомы находятся на концах цепочки, закреплены, т. е.  $u_1 = 0$   $u_{N+1} = 0$ . Тогда в этой цепочке могут возбудиться лишь такие продольные и поперечные колебания, для которых на длине  $Na$  уложится 1, 2, 3... или  $N$  полуволн. Волновые векторы этих разрешенных колебатель-



ных мод удовлетворяют соотношениям:

$$\kappa = \frac{\pi}{Na}, \frac{2\pi}{Na}, \frac{3\pi}{Na}, \frac{\pi}{a} \cdot (2.6)$$

При больших  $N$  интервал очень мал, и при этом удобно ввести число состояний; в области от  $k$  до  $k+dk$  число состояний равно  $(N \cdot a/\pi)dk$ .

В реальном трехмерном кристалле плотность состояний как функция волнового вектора, частоты или энергии не зависит от формы и природы поверхности кристалла, но лишь при условии, что размеры кристалла значительно превышают атомные размеры.

### *Нормальные колебания линейной двухатомной цепочки.*

Для линейной одноатомной цепочки существуют: одно решение для  $k < 0$  (волна, бегущая вправо) и одно для  $k > 0$  (волна, бегущая влево). Данному значению  $k$  даже в положительном квадранте соответствуют два решения для  $\omega$ . Нижняя ветвь спектра на рисунке 2.1. описывается формулой [2]:

$$\omega^2 = \mu \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \mu \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(ka)}{mM} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

с отрицательным знаком. Эта ветвь обычно называется акустической ветвью.

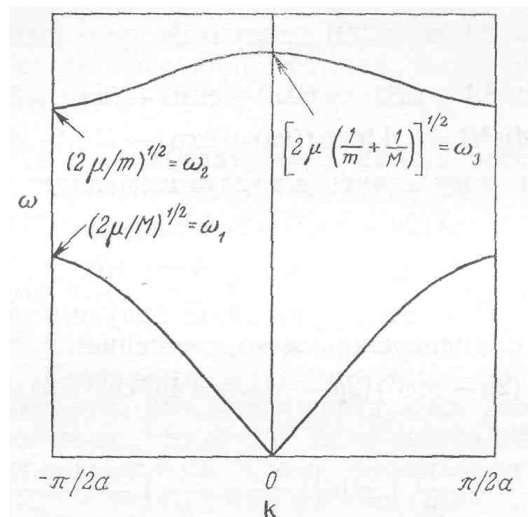


Рис. 2.1. Дисперсионные кривые для продольной волны, распространяющейся в линейной двухатомной решетке. Нижняя кривая является акустической ветвью, верхняя кривая – оптической ветвью колебательного спектра

Процессы, происходящие в твердых телах, связанные с колебаниями атомов кристаллической решетки, выглядят особенно просто, если обратиться к одному из самых фундаментальных обобщений квантовой механики. В основе этого обобщения лежит идея французского физика Луи де Бройля о том, что каждую волну с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $k$  можно сопоставить с частицей с энергией  $E = \hbar\omega$  и импульсом  $p = \hbar k$  [1].

Так, световые электромагнитные волны можно рассматривать как квантовые осцилляторы излучения или считать, что они состоят из частиц – квантов, называемых *фотонами*. Каждый фотон имеет энергию  $\hbar\omega$ .

Элементарным квантованным колебаниям решетки свойствен корпускулярно-волновой дуализм.

Корпускулярный аспект этих колебаний приводит к понятию «*фонон*».

Распространение в твердом теле волны следует рассматривать как движение одного или многих фононов. При этом каждый фонон переносит энергию  $h\nu = \hbar\omega$  и импульс  $\hbar k$ .

*Теплопроводность, рассеяние* электронов и некоторые другие явления, происходящие в твердых телах, связаны с процессами рождения и уничтожения отдельного фонона.

Кристалл, состоящий из  $N$  атомов, можно рассматривать как совокупность  $3N$  независимых гармонических осцилляторов, каждый с энергией  $k_B T$ . Тогда полная энергия колебаний решетки равна  $U = 3Nk_B T$ . Волны смещения движутся со скоростью около 5000 м/с. Поэтому, при комнатной температуре, корпускулярные аспекты будут играть роль только для волн с  $\lambda \leq 10^{-9}$  м. При таких длинах волн важную роль должна играть дискретная атомная структура твердого тела, поскольку межатомные расстояния в твердых телах лежат в пределах  $(1 \div 4) \cdot 10^{-10}$  м.

Таким образом, для объяснения многих вещей, в частности, амплитуды волн смещения в твердых телах, надо учитывать корпускулярную природу фононов.

Звуковую, с волновым вектором  $k$  и поляризацией  $s$ , можно рассматривать как совокупность  $n(k, s)$  квантов с энергией  $\hbar\omega(k, s)$  каждый и плюс основного состояния  $1/2 \hbar\omega(k, s)$ . Эти кванты (или частицы звука) звуковой волны называют *фононами*.

Величина  $\hbar\omega(k, s)$ , очевидно, представляет собой наименьшую порцию энергии возбуждения над основным уровнем  $1/2\hbar\omega(k, s)$ . Так как фонон несет наименьшую энергию, его рассматривают как элементарное возбуждение. «Сложное» возбуждение есть просто возбуждение, содержащее много фононов. Коллективные движения атомов в кристалле представляют собой звуковые волны, а соответствующие им возбуждения – кванты звука, или фононы.

Из сказанного следует, что каждую моду колебаний с классической частотой  $\omega(k, s)$  можно возбудить с помощью целого числа квантов  $\hbar\omega(k, s)$  энергии. При этом величина  $n(k, s)$  равна [1]:

$$\langle n(k, s) \rangle = \frac{\langle E \rangle}{\hbar\omega(k, s)}. \quad (2.8)$$

Это выражение определяет также распределение фононов, подчиняющихся статистике Бозе-Эйнштейна, которое имеет вид  $f = \{ \exp[(E-F)/(k_B T)] - 1 \}^{-1}$ , в отличие от электронов, которые подчиняются статистике Ферми-Дирака ( $f = \{ 1 + \exp[(E-F)/(k_B T)] \}^{-1}$ ) и частиц, подчиняющихся классической статистике Больцмана ( $f = \{ \exp[(F-E)/(k_B T)] \}^{-1}$ ) [1,4].

В твердом теле возможны как акустические, так и оптические фононы.

Поскольку частота колебаний оптических фононов всегда выше частоты колебаний акустических фононов, то энергия оптических фононов выше энергии акустических. Поэтому при очень низких температурах возбуждаются только акустические фононы.

Введение понятия «фононы» позволяет во многих случаях рассматривать любое твердое тело как ящик, в котором заключен газ фононов. Фононы, как частицы обычного газа, движутся от стенки к стенке такого ящика, сталкиваются друг с другом, в результате взаимодействия фононы могут рождаться и исчезать. Газ фононов – это не обычный газ. Число фононов в твердом теле не постоянно. Фононов тем больше, чем выше температура, а при приближении к нулю их число также стремится к нулю.

С колебаниями атомов кристаллической решетки связаны многие физические явления в твердых телах: теплоемкость, теплопроводность, электропроводность и др.

Основные особенности теплового движения в твердых телах можно понять, рассматривая поведение теплоемкости с изменением

температуры. По определению, теплоемкость вещества, отнесенная к одному моллю, это энергия, которую необходимо сообщить моллю вещества, чтобы повысить его температуру на  $1^\circ$ . Отсюда формула теплоемкости  $C_v$  при постоянном объеме будет иметь вид [4]:

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v, \quad (2.9)$$

т. е. при изменении энергии системы на  $\partial E$  ее температура изменяется на  $\partial T$ .

В 1819 году французские ученые Дюлонг и Пти экспериментально установили закон, согласно которому удельная теплоемкость всех твердых тел, при достаточно высоких температурах, есть величина постоянная, не зависящая от температуры, и составляет около  $25 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ : то есть при нагревании любого твердого тела на один градус каждый его атом поглощает одно и то же количество энергии.

Объяснение этому поразительному факту можно найти в рамках классической физики, исходя из известного закона равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Средняя энергия классической системы, в соответствии с этим законом, равна произведению числа степеней свободы на  $k_B T/2$ . На каждую степень свободы приходится энергия, равная  $k_B T/2$ , где  $k_B$  равная  $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$  – постоянная Больцмана. Этот результат, справедливый для идеальных газов, легко распространить на системы частиц, взаимодействующих между собой, и когда силы взаимодействия гармонические, т. е. подчиняются закону Гука.

В этом случае в качестве модели можно выбрать твердое тело, атомы которого совершают малые колебания около положений равновесия в узлах кристаллической решетки. Каждый атом, независимо от соседей, колеблется в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. он имеет три независимые колебательные степени свободы. Такой атом можно уподобить совокупности трех линейных гармонических осцилляторов. При колебаниях осциллятора последовательно происходит преобразование кинетической энергии в потенциальную и наоборот – потенциальной в кинетическую.

Поскольку средняя кинетическая энергия, составляющая  $k_B T/2$  на одну степень свободы, остается неизменной, а средняя потенциальная энергия точно равна средней кинетической, то средняя полная

энергия осциллятора, равная сумме кинетической и потенциальной энергий, будет составлять  $k_B T$ .

Если кристалл состоит из  $N_A$  атомов ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогардо), то при наличии для каждого атома трех колебательных степеней свободы кристалл будет представлять собой систему с  $3N_A$  степенями свободы. Тогда полная средняя тепловая энергия такой системы [4]:

$$E = 3N_A k_B T. \quad (2.10)$$

Отсюда теплоемкость, как приращение энергии, соответствующее повышению температуры на 1°, будет равна [4]:

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = 3N_A k_B = 3R. \quad (2.11)$$

Здесь  $R = 8,314$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> – молярная газовая постоянная. Таким образом,  $C_v = 25$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Этот результат находится в хорошем согласии с наблюдаемыми экспериментальными данными для многих твердых тел. Отметим, что в классической физике металл представляется как совокупность колеблющихся атомов и свободных электронов. Атомы рассматриваются как гармонические осцилляторы, между которыми поступательно движутся свободные электроны, каждый электрон обладает тремя поступательными степенями свободы. Полная средняя тепловая энергия такой системы, с учетом энергии электронов и в соответствии с законом равномерного распределения энергии по степеням свободы, будет иметь вид [4]:

$$E = 3N_A k_B T + 3 N k_B T / 2, \quad (2.12)$$

где  $N$  – число свободных электронов.

Допустим, что мы имеем дело с одновалентным металлом, т. е.  $N = N_A$ , тогда:

$$E = 3 N_A k_B T + 3 N_A k_B T / 2 = 9/2 N_A k_B T = 9/2 R T.$$

Отсюда:  $C_v = 9/2 R = 37,6$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль.

Таким образом, классическая теория дает теплоемкость в 1,5 раза большую по сравнению с опытными данными. Поэтому физиками, при объяснении закона Дюлонга и Пти, был сделан вывод о том, что свободные электроны не вносят вклада в теплоемкость металла. Полученный выше результат хорошего совпадения опытных данных с теоретическими имеет место лишь при достаточно высоких температурах.

Оказалось, что при низких температурах наблюдаются отклонения от закона Дюлонга и Пти, и температурная зависимость теплоемкости твердых тел в широком интервале, включая низкие температуры, имеет вид, показанный на рисунке 2.2. Как видно из рисунка 2.2, теплоемкость при низких температурах не является постоянной величиной, а увеличивается с ростом температуры от нуля до значения, определяемого законом Дюлонга и Пти.

Для объяснения такой зависимости теплоемкости от температуры оказывается уже недостаточно классических представлений, а необходимо привлекать представления квантовой статистики.

В 1907 году Эйнштейн предложил модель, которая качественно позволила объяснить указанное поведение теплоемкости.

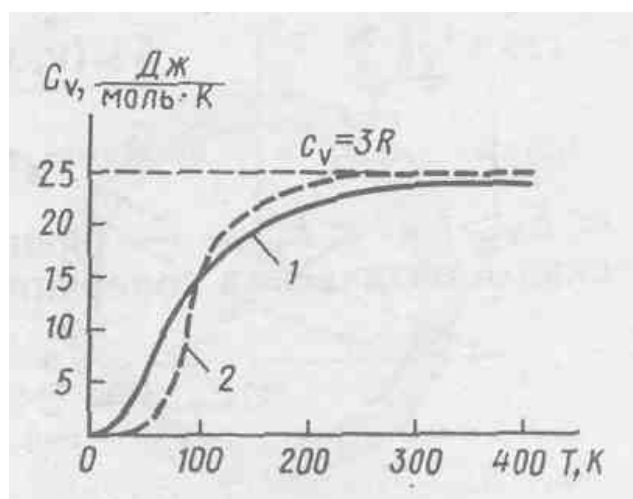


Рис. 2.2. Зависимость теплоемкости от температуры:

1 – экспериментальная кривая; 2 – кривая, рассчитанная по формуле Эйнштейна

Согласно гипотезе Планка, энергия микроскопических систем (атомы, молекулы) может принимать только конечные дискретные квантовые значения  $E = n\varepsilon$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  – положительное число), где  $\varepsilon = h\nu = \hbar\omega$  – элементарный квант энергии;  $\nu$  – частота,  $\omega$  – циклическая частота,  $h = 2\pi\hbar$  – универсальная постоянная (постоянная Планка).

В твердом теле энергетические уровни атома, рассматриваемого как гармонический осциллятор, образуют некоторую энергетическую лестницу, состоящую из равноотстоящих ступеней высотой

$\hbar\omega$ . Эта дискретность энергетических уровней сразу же объясняет указанное выше отклонение теплоемкости при низких температурах от значения, определяемого законом Дюлонга и Пти.

Эйнштейн, для объяснения хода теплоемкости, полученной на рисунке 2.2, исходил из следующих двух предположений:

1) твердое тело представляет собой совокупность одинаковых гармонических осцилляторов (атомов), которые колеблются независимо друг от друга с одной и той же частотой в трех взаимно перпендикулярных направлениях;

2) энергия осцилляторов квантована по Планку.

Для нахождения выражения теплоемкости в зависимости от температуры необходимо иметь выражение для тепловой энергии твердого тела при температуре  $T$ . Задача, следовательно, сводится к тому, чтобы вычислить среднюю энергию колебаний атома по одному из трех взаимно перпендикулярных направлений. Помножив результат на число атомов и на 3 (соответственно трем слагающим движения), получаем полную тепловую энергию. Формула для определения среднего значения энергии линейного гармонического осциллятора была выведена еще Планком, который считал, что в тепловом равновесии состояния с тем или иным значением энергии встречаются с относительной вероятностью, определяемой фактором Больцмана, и в расчет должны приниматься не все энергии, а лишь дискретные значения энергии вида  $n\mathcal{E}$  ( $n = 0, 1, 2, 3...$ ).

Считая, что число осцилляторов, колеблющихся с энергией  $n\hbar\omega$  пропорционально  $e^{-n\hbar\omega/k_B T}$ , средняя энергия одного осциллятора или моды колебаний (по определению среднего) будет описываться выражением [4]:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} . \quad (2.13)$$

Таким образом, если в твердом теле имеется  $N_A$  атомов, то полная тепловая энергия, определяемая колебаниями решетки, равна [4]:

$$E = 3N_A \langle E \rangle . \quad (2.14)$$

Рассмотрим два предельных случая:

1) случай высоких температур  $k_B T > \hbar\omega$ . В этом случае  $C_V = 3N_A k_B = 3R \sim 25$  Дж-моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>. Как видно, при высоких температурах формула приводит к закону Дюлонга и Пти. Полная средняя энергия  $E = 3N_A k_B T$  и близка к классической [4].

2) случай низких температур  $k_B T < \hbar \omega$ .

$$C_V = 3N_a k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar \omega / k_B T}. \quad (2.15)$$

Основной причиной убывания теплоемкости является то, что при низких температурах закон равномерного распределения энергии по степеням свободы становится несправедливым. Средняя энергия осциллятора:

$$\langle E \rangle = \hbar \omega e^{-\hbar \omega / k_B T} \quad (2.16)$$

при  $k_B T < \hbar \omega$  экспоненциально быстро падает до 0 при температуре, стремящейся к 0, в то время как, в соответствии с законом равномерного распределения, она падает до нуля линейно.

Таким образом, модель Эйнштейна действительно хорошо описывает факт резкого уменьшения теплоемкости при низких температурах при надлежащем подборе частоты осциллятора  $\omega$ . Температура, при которой начинается быстрый спад теплоемкости и получившая название *характеристической температуры Эйнштейна* ( $\theta_3$ ), очевидно, определяется близостью к  $\hbar \omega_3$ :

$$\hbar \omega_3 = k_B \theta_3 \quad (2.17)$$

Реальная температура Эйнштейна зависит от свойств веществ, для большинства твердых тел она порядка  $10^2$  K, но есть вещества (бериллий, алмаз), у которых  $\theta_3$  аномально высока (выше 1000 K). Этот факт связан с тем обстоятельством, что в формулу для температуры Эйнштейна входит частота колебаний осциллятора, которую можно для простоты записать в виде [1,4]:

$$\omega = \omega_{\max} = (4\beta / M)^{1/2}, \quad (2.18)$$

где  $\beta$  – силовая постоянная, характеризующая силы взаимодействия между атомами, M – масса атома.

Из формулы видно, что, чем жестче кристалл, т. е., чем крепче «привязаны» атомы к положению равновесия, и чем меньше масса атомов, тем выше частота их колебаний, а следовательно, тем выше температура Эйнштейна.

Характеристическая температура  $\theta_3$  является одной из важнейших характеристик кристалла. При температурах ниже характеристической  $T \ll \theta_3$  необходимо квантовое рассмотрение.

При  $T \gg \theta_3$  квантование энергии можно не учитывать и рассмотрение вести исходя из обычных классических представлений.



Формула, полученная Эйнштейном для теплоемкости, находится в хорошем согласии с экспериментом при  $T = \theta_D$ , но при более низких температурах хорошего согласия уже не наблюдается.

Рассчитанная по Эйнштейну теплоемкость падает с температурой быстрее, чем это имеет место в действительности. Эксперимент показал, что теплоемкость, по крайней мере, для диэлектриков, изменяется при низких температурах (при  $T \rightarrow 0$ ) не экспоненциально, а как  $T^3$ .

Расхождение эксперимента с теорией связано с тем, что в модели твердого тела Эйнштейна предполагалось, что каждый отдельно взятый атом совершает гармонические колебания независимо от других атомов с частотой  $\omega$ . На самом деле атомы в твердом теле не могут колебаться с одной и той же частотой, поскольку они сильно связаны между собой.

Следующий шаг в развитии квантовой теории теплоемкости был сделан Дебаем (1912 г). Колебания сильно связанных между собой атомов сводят к совокупности слабо связанных волн, распространяющихся во всем объеме кристалла с волновым вектором  $k$  и частотой  $\omega(k, s)$ . Каждой такой волне или нормальной моде колебаний сопоставляют гармонический осциллятор, колеблющийся с частотой  $\omega(k, s)$ , в движении которого принимают участие все атомы твердого тела. Средняя энергия каждого такого осциллятора, в соответствии с формулой Планка, равна [4]:

$$\langle E_{k,s} \rangle = \hbar \omega(k, s) [n(k, s) + 1/2] . \quad (2.19)$$

Поскольку каждый осциллятор в случае гармонического приближения колеблется независимо друг от друга, то полная энергия колебаний кристалла (тепловая энергия) в общем случае, при температуре  $T$ , равна сумме энергий  $3 rN$  не взаимодействующих между собой гармонических осцилляторов (отдельных мод колебаний)  $E = \langle E_a \rangle + \langle E_0 \rangle$  – сумма энергии акустических и оптических колебаний решетки.

При всех температурах функция Дебая интересна тем, что энергия и теплоемкость выражаются через один параметр  $\theta_D$ , называемый *характеристической температурой твердого тела, или температурой Дебая*.

Физический смысл  $\theta_D$  в том, что величина  $k_B \theta_D = \hbar \omega_D$  представляет максимальный квант энергии, способный возбудить колебания решетки. Оценка величины  $\theta_D$  показывает, что  $\theta_D = 100\text{ K}$  – температура Дебая, так же, как и температура Эйнштейна зависит от свойств вещества. Для большинства твердых тел она равна  $100\div 400\text{ K}$ , хотя для таких веществ, как бериллий ( $\theta_D = 1440\text{ K}$ ) и алмаз ( $\theta_D = 2230\text{ K}$ ) она аномально высока, что хорошо объясняется повышенной «жесткостью» межатомных связей.

Функцию Дебая  $D(\theta_D/T)$  явно вычислить нельзя, но аналитические выражения для энергии и теплоемкости можно получить в предельных случаях низких и высоких температур.

*Высокие температуры*  $\hbar \omega \ll k_B T$  или  $x < 1$ .

В этом случае теплоемкость равна [4]:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R, \quad (2.20)$$

т. е. она не зависит от температуры и соответствует закону Дюлонга и Пти.

*Низкие температуры:*  $\hbar \omega \gg k_B T$  или  $x > 1$ .

Тогда энергия акустических колебаний будет точной при низких температурах, где она правильно описывает зависимость энергии  $E$  от температуры законом  $T^4$ . Теплоемкость при низких температурах описывается кубическим законом ( $T^3$ ) [4]:

$$\tilde{N}_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \gamma_D T^3. \quad (2.21)$$

Эта зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными в узком интервале температур вблизи  $0\text{ K}$ . При более высоких температурах ( $T < \theta_D$ ) такого хорошего согласия уже не наблюдается. Это связано с тем, что при выводе формулы для энергии были сделаны достаточно большие упрощения. В частности, задачи решались в гармоническом приближении, когда спектр колебаний можно разделить на независимые моды, что в реальных условиях, по крайней мере, при высокой температуре, не может иметь места.



## Практические задания к главе 2

### Задание 2.1.

Выведите уравнение движения атома, пользуясь законом Ньютона.

### Задание 2.2.

Получить выражение для групповой скорости продольных волн в линейной двухатомной цепочке и показать, что она равна 0 для значений угловых частот  $\omega_1$ ;  $\omega_2$ ;  $\omega_3$ , указанных на рисунке 2.1.

### Задание 2.3.

Пусть в твердом теле имеется  $N$  квантовых осцилляторов с частотой  $\omega_1$ ,  $2N$  осцилляторов с частотой  $2\omega_1$  и  $3N$  осцилляторов с частотой  $3\omega_1$ . Показать, что энергия колебаний и теплоемкость будут меняться с температурой.

### Задание 2.4.

Вычислить характеристическую температуру  $\Theta_D$  Дебая для железа, если при температуре  $T=20\text{ K}$  молярная теплоемкость железа  $C_m=0,226\text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$ . Условие  $T \ll \Theta_D$  считать выполненным.

### Задание 2.5.

Система, состоящая из  $N = 1020$  трехмерных квантовых осцилляторов, находится при температуре  $T = \Theta_D$  ( $\Theta_D = 250\text{ K}$ ). Определить энергию  $E$  системы.

### Задание 2.6.

Вычислите по формуле (2.11) теплоемкость моля электронного газа, считая его подчиняющимся классической статистике Больцмана.

### Задание 2.7.

Медный образец массой  $m = 100\text{ г}$  находится при температуре  $T_1 = 10\text{ K}$ . Определить теплоту  $Q$ , необходимую для нагревания образца до температуры  $T_2 = 20\text{ K}$ . Можно принять характеристическую температуру  $\Theta_D$  для меди равной  $300\text{ K}$ , а условие  $T \ll \Theta_D$  считать выполненным.

**Задание 2.8.**

Зная, что для алмаза  $\Theta_D = 2000 \text{ K}$ , вычислить его удельную теплоемкость при температуре  $T = 30 \text{ K}$ .

**Задание 2.9.**

Вычислить по теории Дебая теплоемкость цинка массой  $m = 100 \text{ г}$  при температуре  $T = 10 \text{ K}$ . Принять для цинка характеристическую температуру Дебая  $\Theta_D = 300 \text{ K}$  и считать условие  $T \ll \Theta_D$  выполненным.

**Задание 2.10.**

Определить функцию распределения для электронов, находящихся на энергетическом уровне  $E$  для случая  $E - EF \ll kT$ , пользуясь: 1) статистикой Ферми-Дирака; 2) статистикой Максвелла-Больцмана.

**Задание 2.11.**

Чем определяется максимально возможная частота нормальных колебаний решетки кристалла, энергия каждого нормального колебания?

**Задание 2.12.**

Определить в электрон-вольтах максимальную энергию  $E$  фотона, который может возбудиться в кристалле  $\text{NaCl}$ , характеризуемом температурой Дебая  $T_D = 320 \text{ K}$ . Фотон какой длины волны  $\lambda$  обладал бы такой энергией?

**Задание 2.13.**

Определить теплоту  $Q$ , необходимую для нагревания кристалла калия массой  $m=200 \text{ г}$  от температуры  $T_1 = 4 \text{ K}$  до температуры  $T_2 = 5 \text{ K}$ . Принять характеристическую температуру Дебая для калия  $T_D = 100 \text{ K}$  и считать условие  $T \ll \Theta_D$  выполненным.

### ГЛАВА 3. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Кристаллы всегда содержат значительное количество нарушений (дефектов) кристаллической решетки.

Следует различать *макро-* и *микродефекты*. Первые легко видны в микроскоп. Примеры макродефектов – поры, трещины и раковины в металлических отливках, посторонние включения примесных скоплений, видимые границы отдельных кристаллитов – зерен поликристалла.

К *микродефектам*, или дефектам, рассматриваемым на атомном уровне, относят такие, у которых хотя бы один из трех его размеров ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) сравним с периодом кристаллической решетки.

Любое нарушение внутрикристаллического поля есть дефект.

Наиболее просто представить дефектность кристаллического поля на примерах замещения атома кристалла чужеродным атомом-примесью и удаления атома из кристалла – образования так называемой вакансии.

Если дефектов в кристалле немного, то они находятся на значительных расстояниях один от другого, т. е. дефекты решетки кристалла в этом случае локализованы.

Важной чертой, присущей дефектам, является связь локальных состояний – энергетических уровней с электронами. Эта связь существенно отличается в твердых телах разного типа.

В металлах, зонная структура которых не имеет запрещенной зоны, электронные уровни примесных атомов могут попадать в заполненную или свободную часть валентной зоны.

Иначе обстоит дело в полупроводниках и диэлектриках, обладающих энергетическим спектром электронов с энергетической щелью – запрещенной зоной. В таких кристаллах локальные энергетические состояния могут попадать в разрешенный спектр. При расположении в зоне проводимости их называют *резонансными*, а при размещении в валентной зоне – *антирезонансными* уровнями [1].

Уровни дефектов, на которых расположены электроны, не лежат ни в зоне проводимости, ни в валентной зоне. Они располагаются в запрещенной зоне полупроводника (диэлектрика).

При нагревании кристалла дефекты будут ионизоваться, и одни

уровни будут отдавать электроны в зону проводимости, превращаясь в положительно заряженные дефекты (рис. 3.1а), а другие, наоборот, будут захватывать электроны и станут отрицательно заряженными дефектами (рис. 3.1б).

Дефекты, способные при ненарушенных валентных связях в кристалле отдавать электроны в зону проводимости, называют *донорами*, а полупроводники, содержащие доноры, называют полупроводниками с электронной электропроводимостью, или полупроводниками *n*-типа.

Если при нагревании кристалла электроны из валентной зоны могут переходить на уровни дефектов, то в валентной зоне возникает *дырочная электропроводимость*. Дефекты, способные воспринимать электроны из валентной зоны, называют *акцепторами*, а полупроводник, содержащий акцепторы, называют полупроводником с дырочной электропроводимостью, или полупроводником *p*-типа.

На рисунке 3.1 уровни доноров показаны вблизи дна зоны проводимости, а уровни акцепторов – вблизи потолка валентной зоны.

Также существуют дефекты такого типа, которые проявляют *амфотерные свойства*, т. е. они могут быть как донорами, так и акцепторами.

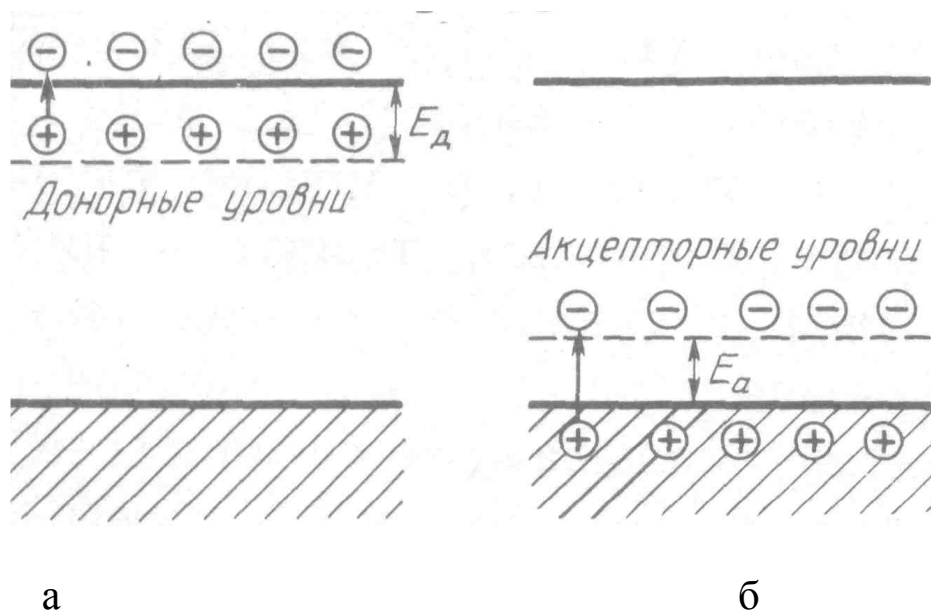


Рис. 3.1. Локальные энергетические уровни в запрещенной зоне

Наиболее распространенная классификация дефектов основана на протяженности нарушения кристаллического поля, называемого дефектом:

- а) *точечные (нульмерные)* дефекты, у которых  $x < a$ ,  $y < a$  и  $z < a$ ;
- б) *линейные (одномерные)* дефекты, которые малы ( $< a$ ) в двух направлениях и сколь угодно протяженные в третьем направлении в пространстве ( $> a$ );
- в) *плоские (двумерные)* дефекты, которые малы в одном направлении.

*Объемные (трехмерные)* дефекты в этой классификации не рассматриваются, так как относятся к *макродефектам*.

В эту размерную классификацию необходимо включить ассоциированные дефекты, представляющие собой ассоциации в единый дефект нескольких одинаковых или разных дефектов, например, дивакансии или ионные пары примесных атомов.

Другая классификация дефектов разделяет их по характеру разупорядочения кристаллической решетки, которая имеет место при образовании того или иного дефекта. В этой классификации выделяют дефекты собственного разупорядочения и разупорядочения, связанного с присутствием примесных атомов.

Важными примерами собственного разупорядочения являются *электронные и атомные дефекты*.

К атомным дефектам относятся *вакансии* – пустые узлы матрицы. Физическая природа образования вакансий связана с тепловыми колебаниями атомов. Размах колебаний атомов при умеренных температурах может достигать нескольких процентов от межатомного расстояния. Колеблющиеся вокруг центров равновесия (узлов решетки) атомы имеют различные скорости: от очень малых до весьма больших. Это значит, что в общем числе атомов есть и такие, которые обладают скоростью, а значит, и кинетической энергией, превышающей среднюю кинетическую энергию, присущую большинству атомов при данной температуре. Высокоэнергетические атомы имеют возможность срывать со своих равновесных положений и диффундировать в объеме кристалла. Этот процесс аналогичен испарению атома с поверхности при повышении температуры. В кристалле происходит как бы внутреннее испарение атома в междоузлие.

Если сорвавшийся атом остается в междоузлии, то возникает *френкелевская вакансия*, если же он блуждает по кристаллу до тех пор, пока не удалится на поверхность или на иной сток, то появляется *вакансия по Шоттки* (рис. 3.2).

Концентрация вакансий обоих типов будет зависеть от температуры и от энергии образования вакансии, которая носит название *энергии дефектообразования*.

В случае вакансии по Френкелю эта энергия равна энергии отрыва атома от равновесного положения, а в случае вакансии по Шоттки к этой энергии добавляется еще энергия, затрачиваемая на перемещение атома к стокам.

Процесс образования вакансий имеет вероятностный характер, поэтому концентрация вакансий  $\frac{[1]}{W}$ :

$$N_v = A \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right), \quad (3.1)$$

где  $T$  – температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $W$  – энергия дефектообразования;  $A$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от общего числа атомов в единице объема кристалла и от числа пустых мест, в которые может перескочить атом.

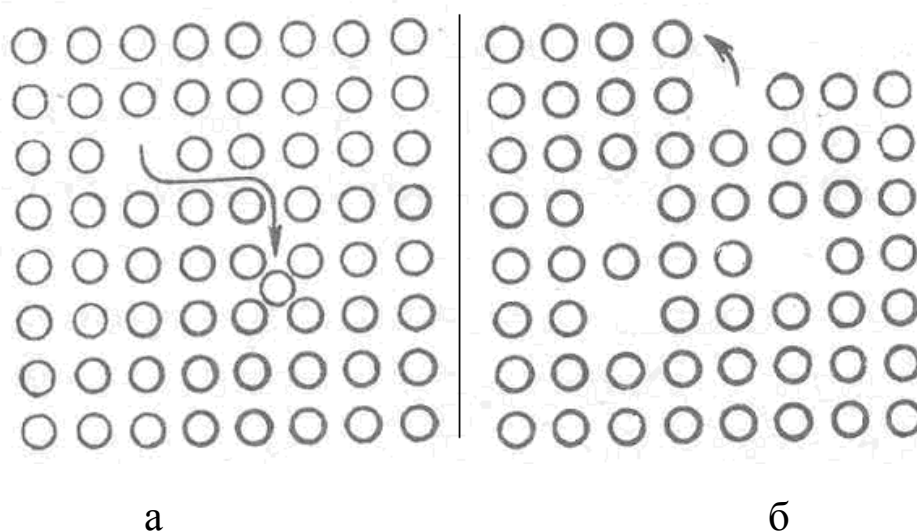


Рис. 3.2. Вакансии в кристалле по Френкелю (а) и по Шоттки (б)

Обычно значения энергии дефектообразования  $W$  велики и составляют  $1 \div 2$  эВ для различных кристаллов. Если для оценки принять  $W = 10$  эВ и  $A = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , то концентрация вакансий будет меняться с температурой чрезвычайно быстро.



При комнатной температуре концентрация вакансий ничтожно мала. Однако, если выдержать кристалл некоторое время при высокой температуре, т. е. образовать в нем большое количество вакансий, а затем быстро охладить кристалл (*такой режим называют закалкой*), то повышенное количество вакансий заморозится, т. е. не успеет исчезнуть, и кристалл будет содержать повышенное неравновесное количество вакансий.

Поэтому количество вакансий в реальном кристалле, помимо температуры и энергии дефектообразования, будет определяться предыдущей термообработкой, или, как часто говорят, – биографией кристалла. Конечно, избыточное, по сравнению с равновесным, количество вакансий должно исчезнуть (залечиться) с течением времени. Но при комнатной температуре диффузия проходит чрезвычайно медленно и поэтому залечивание вакансий практически не идет. Этот процесс можно значительно ускорить, нагревая кристалл, но не настолько, чтобы началась генерация вакансий в соответствии с (3.1). Процесс исчезновения замороженных вакансий при нагревании с выдержкой во времени называют *отжигом*.

Вакансии вносят изменения в электронный спектр идеального кристалла. Как всякий точечный дефект, вакансии приводят к нарушению внутреннего периодического поля в кристалле. Это должно приводить к возникновению локальных уровней в запрещенной зоне полупроводника.

Однако известны и другие дефекты собственного разупорядочения, например *дефекты движения*, представляющие собой группу атомов, которые вращаются не в фазе с основной массой атомных групп кристалла. Повышение температуры разориентирует группы. Первые разориентированные группы также можно считать дефектами решетки. Они названы *дефектами ориентации*.

Существуют еще более сложные ассоциированные дефекты собственного разупорядочения. Это – *экситон* (электрон и дырка, удерживаемые в виде единого нейтрального центра).

Кроме экситонов, могут существовать *электронно-дырочные пары*, отличающиеся от экситонов тем, что электроны и дырки, составляющие пару, находят в основных, а не в возбужденных энергетических состояниях.

К собственным дефектам отнесены *фононы* и *поляроны*. Поля-

рон – это медленно движущийся в полярном кристалле электрон, взаимодействующий при этом с фононом.

*Примесные точечные дефекты.* Чужеродные примесные атомы с матрицей основного кристалла могут образовывать либо твердые растворы замещения, либо твердые растворы внедрения. В первом случае примесные атомы находятся в узлах кристаллической решетки, во втором – в межузлиях.

В размерной классификации дефектов в кристаллах фигурируют *одномерные (линейные)* дефекты. Такие дефекты получили название *дислокаций*. Под дислокацией, или линией дислокации, понимают линию, которая отделяет область кристалла, претерпевшую сдвиг, от несдвинутой. *Вектор Бюргерса*  $\vec{b}$  является мерой дислокации и определяет величину и направление сдвига атомов в кристаллической решетке. Если вектор Бюргерса перпендикулярен направлению дислокации, то такая дислокация называется *краевой* (рис. 3.3а). Ее обозначают " $\perp$ ", (вертикальная черта символизирует вдвинутую атомную экстраплоскость, а горизонтальная условно показывает плоскость сдвига).

Кроме краевой дислокации, существуют *винтовые*. Из рисунка видно, что линия винтовой дислокации параллельна вектору Бюргерса (рис. 3.3б).

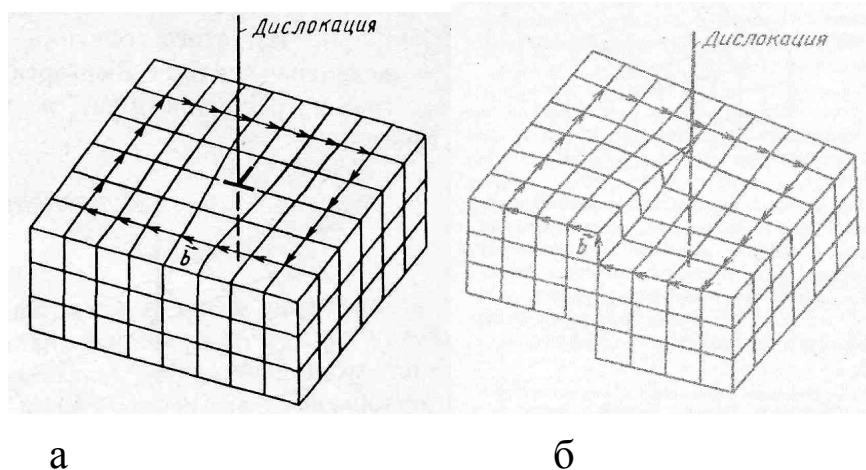


Рис. 3.3. Контур Бюргерса и линия дислокации перпендикулярная вектору Бюргерса  $\vec{b}$  (а); параллельная вектору Бюргерса  $\vec{b}$  (б)

В действительности сдвиг вовсе не является необходимым. Случайные нарушения в процессе выращивания кристаллов, например, также приводят к возникновению дислокаций.

Вопрос о влиянии дислокаций на энергетический спектр носителей заряда является сложной теоретической задачей, так как дислокация представляет собой не точечный, а линейный дефект, т. е. в этом случае речь идет о значительных нарушениях кристаллической решетки, а следовательно, и внутрикристаллического периодического поля.

К плоским дефектам относят границы зерен, двойники и дефекты упаковки. Остановимся на внутрифазных границах.

На рисунке 3.4. показана схема образования внутрифазной границы. Граница образуется при особом расположении дислокаций, при котором происходит разориентация участков кристалла на некоторый угол  $\vartheta$ . Если принять расстояние между дислокациями в области границы  $D$  и считать, что все дислокации обладают одним и тем же вектором Бюргерса, то можно записать соотношение [4]:

$$b/D = 2\sin(\vartheta/2) . \quad (3.2)$$

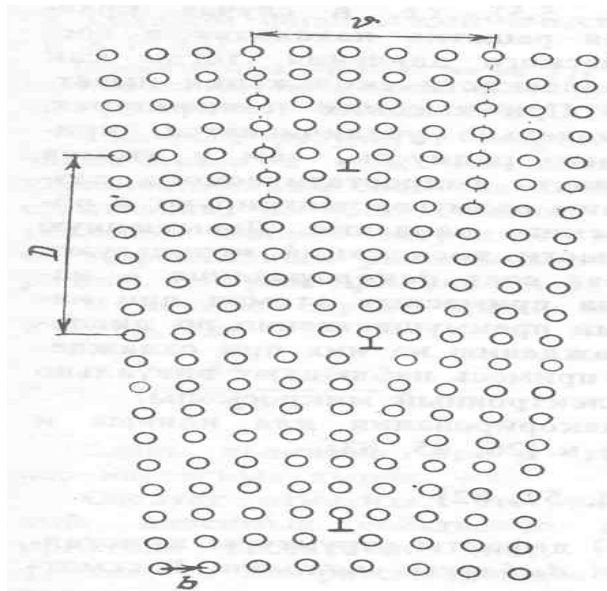


Рис. 3.4. Схема образования внутрифазной границы в кристалле

*Объемные дефекты* в твердых телах характеризуются протяженностью дефектной области кристалла, превышающей период решетки во всех трех пространственных направлениях.

К объемным дефектам структуры относятся упругие напряжения, захватывающие либо весь объем тела, либо его отдельные части, являющиеся также макроскопическими объемами, величина которых  $\gg a^3$ .

Из объемных дефектов наиболее часто встречаются трещины и поры.

Образование *трещин* в твердых телах в настоящее время трактуется как результат торможения дислокаций в процессе их перемещения в материале.

*Поры*, иногда называемые микрокавернами, в твердом теле представляют собой полости, не занятые атомами. Они могут быть открытыми, сообщаящимися с внешней средой, окружающей кристалл, и закрытыми, находящимися внутри кристаллической решетки и не контактирующими непосредственно с внешней средой.



### Практические задания к главе 3

#### Задание 3.1.

Предположим, что для образования вакансии в определенном кристалле необходима энергия 2 эВ. Покажите, что если при этом температура плавления вещества не превышает 1000 K, то отношение плотности вакансий к плотности атомов всегда меньше, чем  $10^{-8} \%$ .

#### Задание 3.2.

Какова концентрация вакансий в меди при 800 °C ( $W = 1,27$  эВ,  $\rho = 8,93$  г/см<sup>3</sup>)?

#### Задание 3.3.

Чему равна концентрация дырок в кристалле кремния при 750 °C ( $E_g = 1,11$ ,  $m_e^* = 0,33m_0$ ,  $m_p^* = 0,54m_0$ )?

#### Задание 3.4.

Какова концентрация межузельных атомов в кристалле Cu при 1000 °C ( $W = 3,2$  эВ)?

**Задание 3.5.**

Как зависит ток заряженных дефектов от напряженности электрического поля?

**Задание 3.6.**

Чем определяется скорость перемещения дефектов в кристалле?

**Задание 3.7.**

Какова зависимость концентрации электронов в зоне проводимости собственного полупроводника от температуры?

**Задание 3.8.**

Каковы особенности заполнения локальных уровней электронами в запрещенной зоне?

**Задание 3.9.**

В каких случаях рекомбинация электронов и дырок не сопровождается излучением света?

**Задание 3.10.**

Малоугловая граница между двумя частями кристалла образована дислокациями с вектором Бюргерса  $b$ , отстающими друг от друга на расстоянии  $D$ . Покажите, что угол разориентации равен  $2\arcsin(b/2D)$ .

## **ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ**

### *Электрические свойства*

По способности проводить электрический ток вещества делятся на проводники, полупроводники и изоляторы (диэлектрики). Такое деление довольно условно. Нет веществ, абсолютно не способных проводить электрический ток, и иногда трудно отнести вещество к

тому или иному классу.

Электропроводимость зависит от температуры, давления, чистоты вещества (содержание примесей), кристаллической структуры, характера химических связей и других факторов.

Металл – очень хороший проводник электричества. При комнатной температуре металлы обладают электропроводностью  $10^6 \div 10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

В изотермических условиях в металле хорошо выполняется закон Ома, который записывается в виде [4]:

$$j = \sigma E, \quad (4.1)$$

где скалярная электропроводность  $\sigma [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}]$  связывает плотность тока  $j [\text{А/м}^2]$  с напряженностью электрического поля  $E [\text{В/м}]$ .

Электропроводность металлов сильно зависит от температуры.

Величина, обратная  $\sigma$ , называется удельным сопротивлением  $\rho = \frac{1}{\sigma}$ .

Примерный вид зависимости  $\rho(T)$  показан на рисунке 4.1.

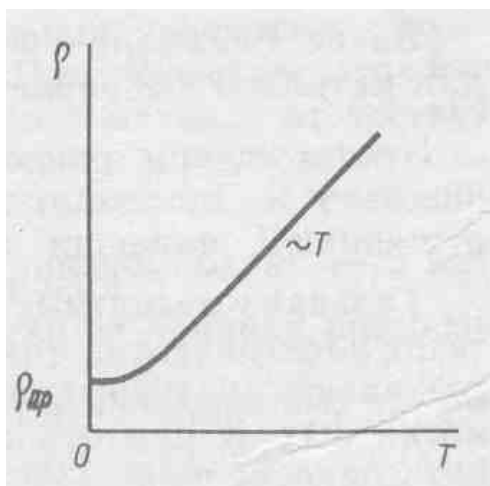


Рис. 4.1. Температурная зависимость удельного сопротивления металлов

В области высоких температур удельное сопротивление растет линейно с температурой. Вблизи абсолютного нуля оно перестает зависеть от  $T$ , и кривая  $\rho(T)$  идет параллельно оси температур.

Удельное сопротивление, не зависящее от температуры, называется *остаточным*, величина которого определяется примесями и

дефектами, содержащимися в металле [4]:

$$\rho(T) = \rho_{np} + \rho_{чист}(T), \quad (4.2)$$

где  $\rho_{np}$  – остаточное удельное сопротивление,  $\rho_{чист}$  – удельное сопротивление чистого металла.

Удельное сопротивление многих металлов при понижении температуры и достижении ею некоторого критического значения  $T_{кр}$  резко обращается в нуль. Это явление получило название *сверхпроводимости*, наблюдается примерно у половины металлических элементов и в большем числе металлических сплавов.

Все твердые тела отличаются по характеру зонной энергетической структуры.

Типичные металлы обладают зонной структурой, изображенной на рисунке 4.2.

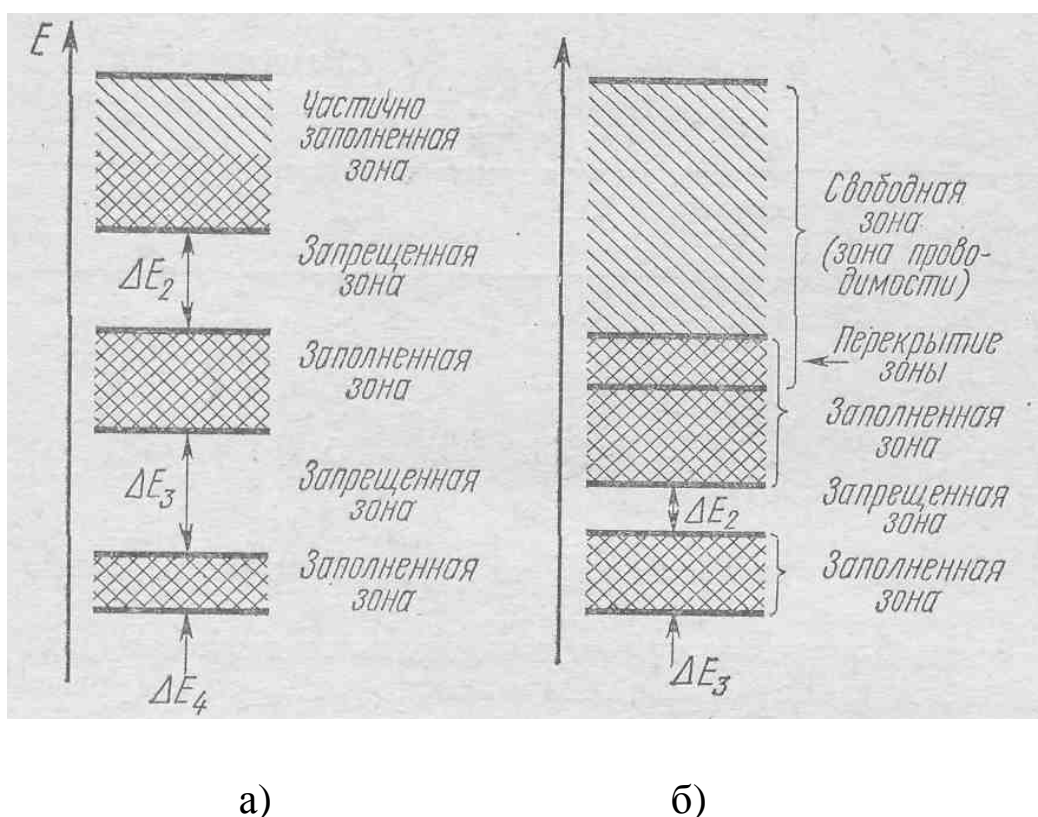


Рис. 4.2. Зонная структура металлов, состоящих из одновалентных атомов (а) и двухвалентных атомов (б)

Случай а (рис. 4.2 а).

Валентная зона заполнена не полностью, и в ней переходы элек-

тронов будут происходить беспрепятственно, что обеспечивает прохождение электрического тока через такой кристалл при любой температуре. Действительно, этот случай реализуется, например, для одновалентных металлов типа натрия. У атома натрия имеется один валентный электрон, в то время как полностью заполненная валентная оболочка должна была бы содержать два электрона. Поэтому валентная зона в кристалле натрия оказывается заполненной только наполовину.

#### Случай б (рис. 4.2 б).

Валентная зона заполнена полностью, но запрещенная зона между валентной зоной и зоной проводимости отсутствует. Такой кристалл будет хорошо проводить электрический ток, и его электропроводность также не будет зависеть (или почти не будет зависеть) от температуры. Таким образом, и этот случай соответствует металлическому кристаллу. Отличие от случая (а) заключается в том, что в отдельных атомах, из которых образуется этот металл, валентные уровни заполнены полностью, но ближайшие к валентным уровни находятся на столь близких расстояниях, что, при образовании зон, валентная зона и зона проводимости оказываются перекрывшимися друг с другом. Примером такого типа кристалла может служить металл, состоящий из двухвалентных атомов, например кальций.

Многие свойства металлов, в том числе их высокую электропроводность, закон Ома, ряд других объясняла классическая *теория свободных электронов Друде*. И хотя эта теория была не способна полностью объяснить явление сверхпроводимости, сам факт существования диэлектриков и полупроводников, а также многие другие свойства, она до сих пор часто используется для различных оценок. Полезно напомнить основные положения теории Друде, чтобы лучше понять ее недостатки и как эти недостатки устраняются в зонной теории твердых тел.

К основным предположениям теории Друде относятся:

1) считается, что каждый атом отдает в «общее пользование» не менее одного электрона. В промежутках между столкновениями электроны не взаимодействуют с положительно заряженными атомными остатками, расположенными в узлах решетки (приближение свободных электронов). Не учитывается взаимодействие



электронов между собой (приближение независимых электронов);

2) считается, что в интервале между столкновениями при отсутствии внешних электромагнитных полей каждый электрон движется по прямолинейной траектории с постоянной скоростью. Под действием внешних полей электрон движется в соответствии с законами Ньютона (при этом влияние внутреннего поля, создаваемого ионами и другими электронами, не учитывается);

3) время от времени электроны испытывают столкновения. Друде считал, что при соударении с ионами электроны отскакивают от них как от твердых шаров. Предполагалось также, что соударения электронов с электронами в металле отсутствуют. Такая механическая модель электрон-ионных столкновений далека от действительности, но для многих задач это не имеет особого значения. Важно, что существует какой-то механизм рассеяния;

4) электроны испытывают столкновения за единицу времени с вероятностью  $1/\tau$ . Величина  $\tau$  представляет собой *время свободного пробега* или *время релаксации*. За это время электрон проходит расстояние, равное его *средней длине свободного пробега*  $\lambda$ ;

5) предполагается, что скорость электрона после столкновения не связана с его скоростью до столкновения и направлена случайным образом. Основываясь на этих предположениях и рассматривая поведение газа свободных электронов в электрическом поле  $E$  с учетом выражения для средней скорости и плотности тока, электропроводность для металлов запишется [1]:

$$\sigma = en\mu, \quad (4.3)$$

где  $\mu = e\tau/m$  – подвижность электронов.

Оценим время релаксации. При температурах, близких к комнатной, оказывается, что  $\tau$  имеет порядок  $10^{-14} \div 10^{-15}$  с. Чтобы понять, являются ли такие значения разумными, полезно вычислить среднюю длину свободного пробега  $\lambda = v_{cp}\tau$ , где  $v_{cp}$  – средняя скорость электронов.

Поскольку электронный газ в теории Друде считался классическим, было естественным считать, что каждый электрон обладает кинетической энергией, соответствующей трем классическим степеням свободы поступательного движения. Отсюда следует, что

при комнатной температуре  $v_0$  имеет порядок  $10^7$  см/с и, следовательно, длина свободного пробега  $\lambda$  для различных металлов составляет от 1 до  $10 \text{ \AA}$ . Эта величина, представляющая собой расстояние, проходимое электроном от столкновения до столкновения, сравнима с межатомным расстоянием. Это вполне согласовывалось с предположением Друде о том, что электроны сталкиваются с тяжелыми ионами.

Электронный газ – это квантовый объект, и для оценки энергии и скорости электрона следует использовать *теорию Зоммерфельда*.

Поскольку изменять свою энергию в электрическом поле  $W$  могут не все электроны, а лишь те, которые расположены вблизи уровня Ферми, их скорость есть скорость Ферми  $v_F$ . Для одновалентного металла  $v_F > 10^8$  см/с. Это значит, что длина свободного пробега при комнатной температуре может достигать сотен ангстрем, т. е. составлять сотни межатомных расстояний.

Электропроводность металлов сильно возрастает с понижением температуры. Так, например, в чистых кристаллах меди проводимость при температуре жидкого гелия (4 K) примерно в  $10^5$  раз больше, чем при комнатной температуре. Это приводит к времени релаксации  $\tau \sim 10^{-9}$  с. Поскольку  $v_F$  от температуры не зависит, получаем для температуры жидкого азота  $\lambda = 0,1$  см. У ряда очень чистых кристаллов при низких температурах наблюдаются длины свободного пробега в несколько сантиметров. Это означает, что электроны могут проходить многие тысячи межатомных расстояний без столкновений с ионами, что в корне противоречит представлениям Друде.

Таким образом, возникает два вопроса: почему предсказываемые в теории Друде соударения электронов с атомными остатками не происходят? Какие процессы в действительности ответственны за рассеяние электронов и определяют длину свободного пробега?

Ответы на эти вопросы дает *зонная теория* твердых тел. Напомним, что в зонной теории отказываются от приближения свободных электронов, учитывая их взаимодействие с периодическим полем кристаллической решетки.

Таким образом, электрон перестает быть «свободным» и становится «блоховским». Функция *Блоха* для электронов, у которых волновой вектор  $k$  вещественен (что соответствует разрешенным

зонам), представляет собой бегущую волну, модулированную с периодом решетки [1,4]:

$$\Psi_{\epsilon}(\vec{r}) = U_{\epsilon}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (4.4)$$

где  $U_k$  – периодическая функция с периодом решетки,  $r$  – радиус вектор электронов.

Это означает, что волна Блоха распространяется по идеальному кристаллу без затухания. При этом средняя плотность заряда –  $e|\psi|^2$  ( $\psi$  – волновая функция) имеет одно и то же значение в каждой элементарной ячейке. «Зонный» электрон движется по идеально периодическому кристаллу сколь угодно долго; волновая функция не затухает.

Следовательно, в идеальном кристалле электроны, находящиеся в зоне проводимости, обладают бесконечной длиной свободного пробега. Таким образом, квантовая механика в состоянии ответить на первый вопрос. Заметим, что в физике хорошо известно свободное распространение волн во всяких периодических структурах.

Нарушения идеальной периодичности в кристалле приводят к тому, что функция Блоха при любом таком нарушении уже не удовлетворяет уравнению Шредингера, и электрон испытывает рассеяние, приводящее к изменению направления движения. Длина свободного пробега становится конечной, что ведет к конечному значению проводимости или удельного сопротивления металла.

Нарушения периодичности могут быть обусловлены примесями, дефектами, поверхностью кристалла, а также тепловыми колебаниями атомов (*фононами*).

Основным механизмом рассеяния электронов в области высоких температур является *рассеяние на фононах*. В металлах электронный газ является вырожденным. Следовательно, вклад в проводимость вносят не все электроны, а только те, которые располагаются у поверхности Ферми. Для них в качестве времени релаксации нужно взять величину [1,4]:

$$\tau = \lambda/v_F, \quad (4.5)$$

где  $v_F$  – скорость Ферми.

Если рассеяние электронов осуществляется фононами, то очевидно, что длина свободного пробега электронов  $\lambda$  должна быть

обратно пропорциональной концентрации фононов.

Поскольку  $v_F$  от температуры не зависит, получаем, что время релаксации при высоких температурах обратно пропорционально температуре. Это позволяет понять температурную зависимость удельного сопротивления металлов, изображенную на рисунке 4.1. Ясно, что температурная зависимость удельного сопротивления определяется зависимостями от температуры концентрации электронов и их подвижности. Так как подвижность электронов прямо пропорциональна времени релаксации, то для вырожденного электронного газа подвижность пропорциональна времени релаксации и обратно пропорциональна температуре.

Концентрация  $n$  вырожденного электронного газа от температуры практически не зависит. Поэтому в области высоких температур удельное сопротивление металла растет с температурой линейно только из-за изменения подвижности.

При понижении температуры фононный газ становится все более разреженным, и роль рассеяния электронов на фононах уменьшается. Здесь начинает доминировать рассеяние на примесях и дефектах. Как правило, примеси и дефекты заряжены. Ионы примеси отклоняют электроны, движущиеся вблизи них, и тем самым уменьшают скорость их в первоначальном направлении.

Очевидно, что если скорость электрона возрастает с увеличением температуры, что имеет место для невырожденного электронного газа, то влияние примеси уменьшается, т. е. уменьшается рассеяние. Ясно также, что, чем больше концентрация примеси, тем больше рассеяние.

Подвижность электронов, обусловленная рассеянием на ионизованных примесях, для вырожденного электронного газа не зависит от температуры, так как  $v_F$  не меняется с температурой. Этот результат объясняет, почему при низких температурах удельное сопротивление металла не изменяется с температурой.

До сих пор мы не учитывали взаимодействие электронов с электронами, т. е. пользовались приближением независимых электронов. Это приближение Друде оказалось неожиданно удачным. Отсутствие электрон-электронного взаимодействия является следствием *принципа Паули*. При обсуждении ряда свойств твердых тел, таких, например, как магнитное упорядочение, сверхпроводимость,

от этого приближения приходится отказаться.

Обратим внимание еще на одно упрощение, принятое в теории Друде и часто используемое до сих пор: введение времени релаксации. Предполагалось, что за единичное время любой электрон испытывает столкновение с вероятностью, равной  $1/\tau$ , т. е. считалось, что результат столкновения не зависит от состояния электронов в момент рассеяния. Такое упрощение является чрезмерным. Частота столкновений электрона сильно зависит, например, от распределения других электронов, т. к., в силу принципа Паули, электроны после столкновений могут переходить только на свободные уровни. Кроме того, в твердом теле существуют различные механизмы рассеяния. Поэтому в ряде случаев от приближения времени релаксации отказываются. Вместо введения времени релаксации предполагают существование некоторой вероятности того, что за единичное время электрон из зоны с номером  $n$  и волновым вектором  $k$  в результате столкновения перейдет в зону с волновым вектором  $k_1$ . Эту вероятность находят с помощью соответствующих микроскопических расчетов. Такой подход, однако, очень сильно осложняет рассмотрение. Детальный анализ показывает, что если процессы столкновения являются упругими и если рассеяние приводит к случайному распределению носителей заряда по скоростям, т. е. осуществляется равновероятное рассеяние частиц по всем направлениям, то описание процессов рассеяния можно вести, пользуясь понятием «время релаксации».

### *Магнитные свойства*

Не все вещества одинаково проводят силовые линии магнитного поля. Так, например, через железо магнитные силовые линии проходят во много раз легче, чем через воздух. Другими словами, способность железа проводить магнитный поток больше, чем окружающего воздуха, поэтому индукция магнитного поля в железе больше, чем в воздухе.

Величина, характеризующая магнитные свойства среды, в которой действует магнитное поле, называется *магнитной проницаемостью* ( $\mu$ ). Она показывает, во сколько раз магнитная индукция  $B$  в однородной изотропной среде больше (или меньше), чем в вакууме [6]:

$$\mu = B/B_0. \quad (4.6)$$

Для вакуума  $\mu = 1$ . Если магнитная проницаемость какого-либо вещества меньше единицы, то это вещество называют *диамагнитным*. В таких веществах магнитное поле слабее, чем в вакууме при прочих равных условиях. К диамагнитным материалам относятся медь, серебро, углерод и другие (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Вещество	$\mu$	Вещество	$\mu$
Водород (газообразный)	0,999937	Серебро	0,999981
Вода	0,999991	Золото	0,999963
Стекло	0,999987	Медь	0,999912
Цинк	0,999991	Висмут	0,999824

Если магнитная проницаемость вещества больше единицы, то такое вещество называют *парамагнитным*. Парамагнитными материалами являются вольфрам, платина, марганец и другие (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Вещество	$\mu$	Вещество	$\mu$
Азот (газообразный)	1,000013	Эбонит	1,000014
Воздух (газообразный)	1,000038	Алюминий	1,000023
Кислород (газообразный)	1,000017	Вольфрам	1,000253
Кислород (жидкий)	1,003400	Платина	1,000253

Если магнитная проницаемость материала больше единицы во много раз, то такие материалы называют *ферромагнитными* (желе-

зо, никель, кобальт, некоторые сплавы). Эти материалы широко применяются в электротехнике, так как только их можно намагничивать.

Для объяснения магнитных свойств различных веществ целесообразно рассмотреть механизм действия магнитного поля на движущиеся заряды (электроны) в атомах и молекулах вещества.

Электрон, вращающийся вокруг ядра атома по замкнутой орбите, представляет собой электрический ток (рис. 4.3). Вследствие этого возникает магнитное поле и движение электрона можно охарактеризовать орбитальным магнитным моментом [6]:

$$p_{mi} = IS = evS, \quad (4.7)$$

где  $\nu$  – частота вращения электрона по орбите;  $S$  – площадь орбиты. Вектор  $\bar{p}_{mi}$  направлен в соответствии с правилом правого винта.

Вектор орбитального магнитного момента атома  $\bar{p}_m$  равен геометрической сумме орбитальных моментов  $\bar{p}_{mi}$  отдельных электронов этого атома, то есть [6]:

$$\bar{p}_m = \sum_{i=1}^Z \bar{p}_{mi}, \quad (4.8)$$

где  $Z$  – порядковый номер химического элемента в таблице Менделеева.

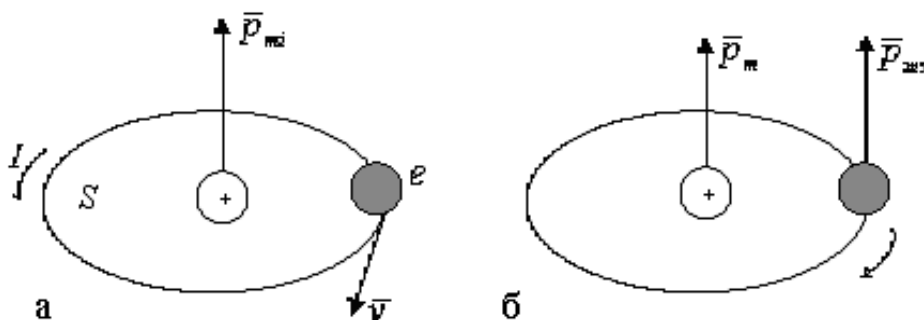


Рис. 4.3. Вращение электрона вокруг ядра атома (а) и вокруг собственной оси (б)

Если вещество имеет молекулярное строение, то орбитальный магнитный момент молекулы равен векторной сумме орбитальных магнитных моментов атомов, входящих в состав молекулы.

Независимо от орбитального движения, электроны являются источниками магнитного поля, так как вращаются вокруг собственной оси, т. е. обладают собственным механическим моментом импульса – *спином* и, как следствие, *собственным (спиновым) магнитным моментом*  $\bar{p}_{ms}$ . Проекция вектора  $\bar{p}_{ms}$  на направление вектора  $\bar{B}$  может иметь одно из двух значений [6]:

$$p_{msB} = \pm \frac{eh}{4\pi m} = +\mu_B, \quad (4.9)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора.

Таким образом, магнетизм атомов обусловлен двумя причинами: движением электронов по орбитам вокруг ядра и собственным моментом импульса (рис. 4.3). Если поместить вещество во внешнее магнитное поле, происходит упорядочение направлений векторов магнитных моментов  $\bar{p}_m$  отдельных атомов или молекул (намагничивание). В результате макроскопический объем магнетика приобретает определенный суммарный магнитный момент. Векторная физическая величина, определяемая магнитным моментом единицы объема вещества, называется *намагниченностью* [6]:

$$\bar{J} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \bar{p}_{mi}, \quad (4.10)$$

где  $n$  – число атомов или молекул в объеме  $V$ .

У большинства атомов *диамагнетиков* нет собственного магнитного момента, его магнитный момент индуцирован внешним полем (подобно тому, как появляется электрический момент в неполярных диэлектриках). Учитывая, что наведенный магнитный момент пропорционален индукции внешнего поля  $\bar{B}_0$ , можно записать (по аналогии с диэлектриком) [6]:

$$\bar{B} = \mu \bar{B}_0, \quad (4.11)$$

где в данном случае  $\mu < 1$ .

Наведенные составляющие магнитных полей атомов (молекул)



складываются и образуют собственное магнитное поле  $\vec{B}$  вещества, ослабляющее внешнее магнитное поле. Этот эффект называют *диамагнитным эффектом*.

Таким образом, диамагнетики – вещества, намагничивающиеся во внешнем магнитном поле против направления поля. Диамагнитный эффект не зависит от температуры, так как тепловое движение атомов не нарушает ориентации индуцированных токов внутри атомов. Диамагнитный эффект присущ практически любому веществу.

Молекулы *парамагнетиков* имеют отличные от нуля собственные магнитные моменты. В отсутствие внешнего магнитного поля эти моменты расположены хаотически, поэтому вектор намагничивания равен нулю. При внесении парамагнетика в магнитное поле магнитные моменты отдельных атомов или молекул преимущественно ориентируются по полю. Таким образом, парамагнетик намагничивается, создавая собственное магнитное поле, совпадающее по направлению с внешним полем и усиливающее его. Этот эффект называют *парамагнитным эффектом*. Тепловое движение атомов и молекул нарушает взаимную ориентацию магнитных моментов молекул, поэтому парамагнитный эффект зависит от температуры и  $\mu$  парамагнетиков убывает с увеличением температуры.

Предельным случаем парамагнетизма является *ферромагнетизм*. Его объяснение дается в квантовой теории, где показано, что в системе, состоящей из большого количества молекул, магнитные моменты которых обусловлены спинами электронов, действуют обменные силы, стремящиеся одинаково ориентировать спины двух соседних атомов (молекул).

Поэтому в некоторых веществах (железо, сталь, кобальт, никель, их сплавы) возникают микроскопические области, имеющие, вследствие сложения спинов электронов, значительные магнитные моменты, т. е. самопроизвольно намагниченные до насыщения. Эти области получили название *доменов*. При отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных доменов ориентированы хаотически и компенсируют друг друга, поэтому результирующий магнитный момент ферромагнетика равен нулю (вещество не намагничено).

При внесении ферромагнетика во внешнее магнитное поле про-

исходит ориентация по полю магнитных моментов не отдельных атомов, как у парамагнетиков, а целых областей спонтанной намагниченности.

При возрастании температуры намагничивание ферромагнетиков уменьшается, они теряют свои магнитные свойства и превращаются в парамагнитные вещества. Для каждого ферромагнитного материала есть определенная температура перехода, называемая *точкой Кюри*. Например, для железа  $1043\text{ K}$ , кобальта  $1393\text{ K}$ , никеля  $631\text{ K}$ .

Характерная особенность ферромагнетиков состоит в том, что для них зависимость  $J = f(H)$ , а значит, и  $B = F(H)$  является нелинейной и определяется предысторией намагничивания вещества. Это явление называют *магнитным гистерезисом*. При намагничивании магнитное поле внутри ферромагнетика возрастает от нуля до некоторого значения  $H$  (рис. 4.4). Изменение значения индукции в веществе характеризуется кривой  $OL$ .

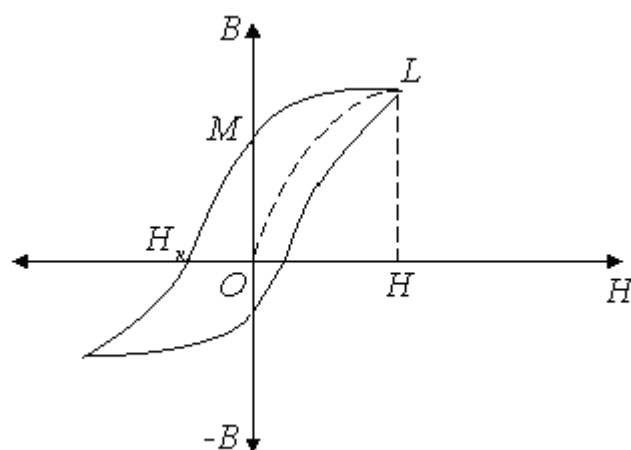


Рис. 4.4. Схематическое изображение петли намагничивания образца ферромагнетика

Если уменьшать напряженность поля  $H$ , то изменение индукции изобразится кривой  $LM$ , т. е. индукция ферромагнетика будет уменьшаться, но ее значения будут большими для соответствующих значений напряженности внешнего поля при намагничивании. При напряженности поля  $H = 0$  индукция отлична от нуля, т. е. в этом состоянии (отрезок  $OM$ ) ферромагнетик является постоянным магнитом. Чтобы уничтожить остаточное намагничивание, необходимо создать поле  $-H$ , направленное противоположно первоначальной намагниченности.

чальному. Напряженность магнитного поля, при которой  $B = 0$ , называется *задерживающей*, или *коэрцитивной, силой*  $H_k$ . При последующем изменении поля индукция также изменяется, образуя *петлю гистерезиса*.

В зависимости от значения задерживающей силы, различают мягкие и жесткие ферромагнетики.

*Мягкие ферромагнетики* имеют узкую петлю гистерезиса и малые значения коэрцитивной силы. К ним относятся железо, пермаллой и некоторые другие материалы.

Из мягких ферромагнетиков изготавливают сердечники трансформаторов, генераторов и двигателей.

Жесткие ферромагнетики характеризуются широкой петлей гистерезиса и соответственно большими значениями коэрцитивной силы. К ним относятся сталь и ее сплавы.

Жесткие ферромагнетики используются для изготовления постоянных магнитов.

Площадь петли гистерезиса характеризует ту работу, которую необходимо совершить для перемагничивания ферромагнетика.



## Практические задания к главе 4

### Задание 4.1.

У какого элемента в большей степени выражены металлические свойства?

- 1) калий;
- 2) цезий;
- 3) рубидий;
- 4) серебро;
- 5) натрий;
- 6) алюминий.

### Задание 4.2.

Назовите «самый металлический» металл в Периодической системе. Ответ обосновать.

### Задание 4.3.

Каково значение энергии Ферми  $\varepsilon_f$  у электронов проводимости двухвалентной меди? Выразить энергию Ферми в джоулях и электрон-вольтах.

### Задание 4.4.

Металлы литий и цинк приводят в соприкосновение друг с другом при температуре  $T = 0 \text{ K}$ . На сколько изменится концентрация электронов проводимости в цинке? Какой из этих металлов будет иметь более высокий потенциал?

### Задание 4.5.

Определить долю свободных электронов в металле при температуре  $T = 0 \text{ K}$ , энергии,  $\varepsilon$  которых заключены в интервале значений от  $1/2\varepsilon_{\max}$  до  $\varepsilon_{\max}$ .

### Задание 4.6.

Выведите соотношение между электропроводностью, температурой и средней длиной свободного пробега для меди на основе модели Друде.

### Задание 4.7.

Электрон, пройдя ускоряющую разность потенциалов 400 В, влетает в однородное магнитное поле напряженностью 103 А/м перпендикулярно его силовым линиям. Определить радиус кривизны траектории и частоту обращения электрона в магнитном поле.

### Задание 4.8.

Какие из нижеперечисленных комплексов являются парамагнитными:  $[\text{MnF}_6]^{4-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ?

### Задание 4.9.

Является ли комплекс  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  парамагнитным?

### Задание 4.10.

Какова, согласно зонной теории кристаллов, величина запрещен-

ной зоны в типичных металлах?

1) 0 эВ; 2) менее 0 эВ; 3) до 4 эВ; 4) более 4 эВ.

#### **Задание 4.10.**

Какие из перечисленных частиц парамагнитные: NO, CO, CN, CN<sup>-</sup>, CF.

#### **Задание 4.11.**

Из каких магнитных моментов складывается магнитный момент атома? Что такое намагниченность вещества?

#### **Задание 4.12.**

Какие вещества называют диамагнетиками, парамагнетиками, ферромагнетиками? Каков механизм намагничивания ферромагнетиков? Что такое точка Кюри?

#### **Задание 4.13.**

Полагая, что при комнатной температуре средняя длина свободного пробега электрона в поле напряженностью  $10^6$  В/см составляет  $10^{-6}$  см, оценить зависит ли подвижность электронов в этих условиях от напряженности?

## **ГЛАВА 5. ПОЛУПРОВОДНИКИ**

Полупроводники – весьма обширный класс веществ. К классу полупроводников относятся: простые элементы – бор, кремний, германий, фосфор, мышьяк, селен, серое олово; окислы металлов и их сернистые соединения – CuO, CoO, SnO, PbO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, CdS, Cu<sub>2</sub>S; сплавы металлов – InAs, AlSb, ZnSb

Отличительной чертой полупроводников является их колоссальная чувствительность к внешним воздействиям – температуре, электрическому и магнитному полям, гидростатическому давлению, свету и т. д., под их действием характеристики полупроводников могут меняться в  $10^6 \div 10^7$  раз.

Атомы в кристаллической решетке полупроводника связаны

прочной ковалентной связью. В этом случае все валентные электроны атомов образуют единый коллектив, именуемый валентной зоной. Электроны более глубоких электронных оболочек образуют более глубокие энергетические зоны. По шкале энергий выше валентной зоны располагается совершенно свободная от электронов зона, называемая зоной проводимости. Энергией между зонами электрон не может обладать. Эти участки энергий называются запрещенными зонами.

Типичные полупроводники обладают зонной структурой, изображенной на рисунке 5.1.

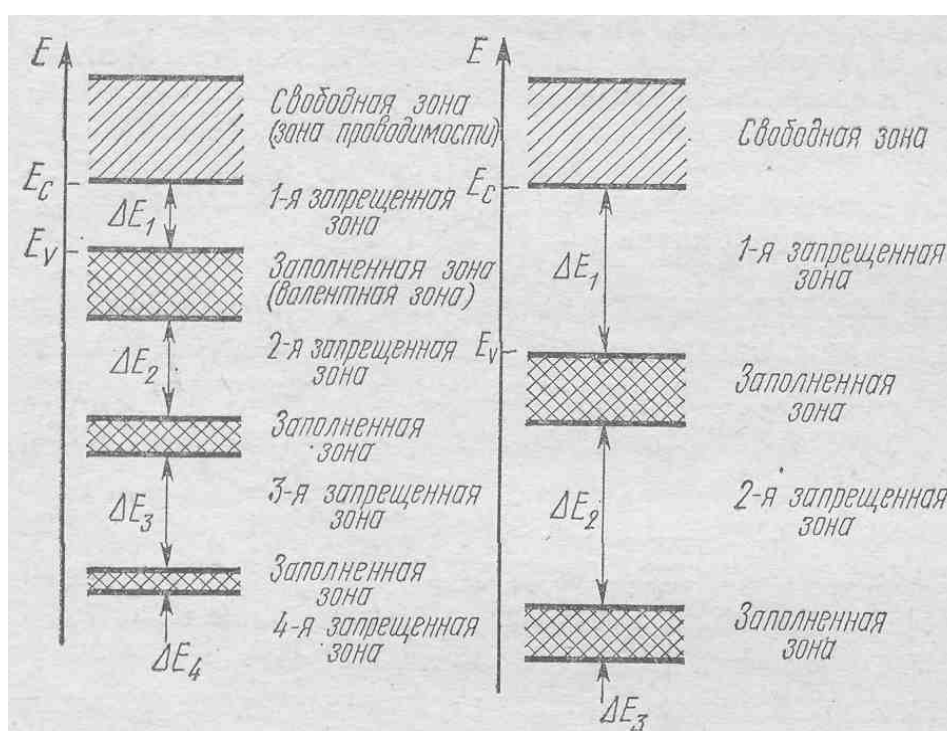


Рис. 5.1. Зонная структура полупроводника с различной шириной запрещенной зоны

В полупроводниках ширина запрещенной зоны невелика; это означает, что для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости требуется невысокая энергия, для обеспечения которой достаточно нагревания или освещения вещества. Так, при действии одного кванта света один электрон в решетке кремния переходит в зону проводимости, а вместо него в валентной зоне образуется одна положительно заряженная (относительно электронов) дырка.

Если к полупроводнику приложить невысокую разность потенциалов, то это вызовет движение электронов в зоне проводимости (дырочная проводимость  $n$ -типа) и одновременное перемещение дырок (дырочная проводимость  $p$ -типа).

Движение дырки происходит по следующему механизму: электрон, находящийся рядом с дыркой, занимает ее положение, при этом на его месте снова возникает положительно заряженная дырка. Соседний электрон осуществляет подобный переход и так далее.

Таким образом, в валентной зоне дырки будут перемещаться в сторону отрицательного электрода, а в зоне проводимости электроны будут двигаться в сторону положительного электрода. Проводимость такого типа называется *собственной*. В кристаллической решетке полупроводников с собственной проводимостью число электронов равно числу дырок ( $n = p$ ).

Следует иметь в виду, что движение дырок – это не движение носителя положительного заряда в электрическом поле, а следствие перескоков электронов. Перемещение носителя положительного заряда означало бы перемещение положительного иона и, следовательно, перенос вещества в электрическом поле.

Известны также ионные полупроводники, в которых электрический ток обусловлен движением ионов. В электронных приборах ионные полупроводники не используются, так как перенос вещества приводит к изменению состава и структуры материала, вследствие чего изменяются его свойства. В электронных полупроводниках ток переносится электронами и дырками. Перемещение электронов под действием электрического поля не может происходить до тех пор, пока каким-либо способом не будет переведена часть электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Приписав электронам в зоне проводимости и дыркам в валентной зоне эффективную массу, можно считать их свободными и воспользоваться выражением для электропроводности, полученным в модели свободных электронов Друде [4]:

$$j = nev_{cp} = n \frac{e^2 \tau}{m^*} E, \quad (5.1)$$

где  $m^*$  – эффективная масса электрона,  $\tau$  – время релаксации,  $E$  – напряженность электрического поля,  $v_{cp}$  – средняя скорость электронов.

Отсюда для удельной электропроводности, связанной с дрейфом электронов, получаем [4]:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}. \quad (5.2)$$

Электрические свойства большинства полупроводящих веществ объясняются тем, что число электронов в кристаллической решетке не равно числу дырок. Такое состояние достигается введением примесей (*легированием*).

Примесь, атомы которой в кристаллической решетке основного вещества отдают электроны, называется *донорной*. У полупроводников с донорными примесями  $n > p$ , и они относятся к полупроводникам  $n$ -типа, т. е. с электронной проводимостью.

Примесь, атомы которой захватывают электроны от атомов основного вещества, называется *акцепторной*. У полупроводников с акцепторными примесями  $p > n$ , и они являются полупроводниками  $p$ -типа с дырочной проводимостью.

Характер проводимости, достигаемый легированием, можно предсказать сравнением обычных валентных состояний атомов примеси и основного вещества. Если валентность атомов примеси выше валентности основного вещества, то атомы примеси отдают электроны, и примесь донорная. Если же валентность атомов примеси ниже, то ее атомы захватывают электроны, и примесь акцепторная. Легирование всегда повышает проводимость полупроводника.

По своим электрическим свойствам полупроводники занимают промежуточное положение между изоляторами и проводниками. Удельная электропроводность полупроводников находится в пределах  $10^4 \div 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Однако главное отличие полупроводников от металлов состоит не в количественной оценке электропроводности, а в характере зависимости проводимости от температуры (рис. 5.2).



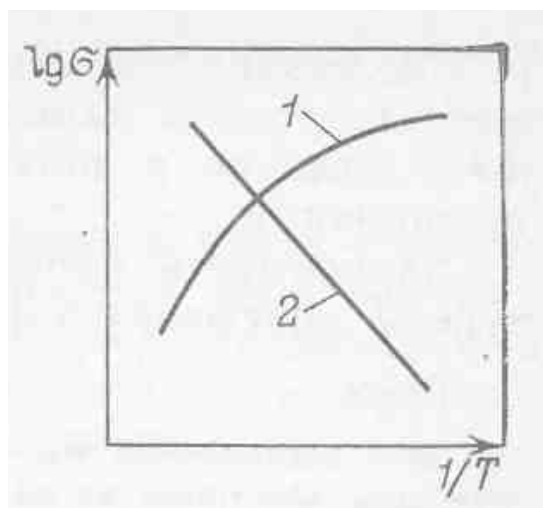


Рис. 5.2. Зависимость электропроводности металлов (1) и полупроводников (2) от температуры

Температурная зависимость проводимости металлов определяется временем свободного пробега электронов. С повышением температуры тепловые колебания атомов в узлах кристаллической решетки усиливаются, что приводит к увеличению взаимодействия их с электронами и к понижению проводимости.

В полупроводниках число электронов, переходящих через запрещенную зону в зону проводимости, и число дырок, образующихся в валентной зоне, возрастает с повышением температуры: электропроводность полупроводников с повышением температуры увеличивается (до определенного предела, пока полупроводник не начинает вести себя как металл).

Таким образом, разделение веществ на металлы и полупроводники отражает не только меньшую электропроводность полупроводников, но и отличие в знаке температурного коэффициента электропроводности.

Зависимость проводимости полупроводников от температуры  $T$  описывается формулой [5]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_{акт} / (2k_B T)], \quad (5.3)$$

где  $\sigma_0$  – постоянная,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $E_{акт}$  – энергия активации перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости (ширина запрещенной зоны).

Точно такая же зависимость от температуры характерна для проводимости диэлектриков при высоких температурах. Поэтому полупроводники можно рассматривать как диэлектрики, находящиеся в полупроводниковом состоянии, а диэлектрики при высокой температуре – как полупроводники в диэлектрическом состоянии.

При повышении температуры колебательные движения узлов решетки полупроводников усиливаются, и это, разумеется, препятствует движению электронов, но одновременно возрастает число электронов проводимости, причем второй процесс сильнее зависит от температуры, чем торможение движения электронов, из-за колебаний узлов решетки, в результате электропроводность материала повышается.

Процесс образования дырок в валентной зоне и электронов в зоне проводимости можно записать в виде уравнения:

$$e^- [\text{валентная зона}] = e^- [\text{зона проводимости}] + \text{дырка} [\text{валентная зона}].$$

Константу равновесия этого процесса при постоянной температуре можно выразить уравнением [5]:

$$K' = np/b, \quad (5.4)$$

где  $n$  и  $b$  – концентрация электронов соответственно в зоне проводимости и в валентной зоне,  $p$  – концентрация дырок в валентной зоне.

Так как общее число электронов в валентной зоне очень велико по сравнению с числом электронов, перешедших в зону проводимости, то их концентрацию ( $b$ ) можно считать постоянной. Тогда выражение константы равновесия приобретает вид [5]:

$$K'b = np \text{ или } K = np. \quad (5.5)$$

Переходу каждого электрона в зону проводимости соответствует возникновение одной дырки в валентной зоне, поэтому концентрации электронов и дырок равны:  $n = p$ . Тогда  $K = n^2$  и концентрация электронов в зоне проводимости, то есть концентрация носителей тока в полупроводнике составит [5]:

$$n_i = \exp[-E_g / (k_A T)], \quad (5.6)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны.

Число носителей тока  $n$ , то есть число электронов в зоне проводимости полупроводника, экспоненциально возрастает с уменьшением ширины запрещенной зоны и с повышением температуры.

В общем случае электропроводность полупроводника зависит от числа электронов  $n$  в зоне проводимости, от числа дырок  $p$  в валентной зоне и от их подвижностей [1]:

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p, \quad (5.7)$$

где  $e$  – элементарный электрический заряд (заряд электрона);  $\mu_n$  – подвижность электронов в зоне проводимости;  $\mu_p$  – подвижность дырок в валентной зоне.

Подвижность носителей тока пропорциональна скоростям их передвижения в электрическом поле. Обычно подвижность электронов в зоне проводимости выше подвижности дырок в валентной зоне, поэтому в упрощенном виде можно принять [1]:

$$\sigma = ne\mu_n. \quad (5.8).$$

Это выражение справедливо также для электропроводности легированных полупроводников с электронной проводимостью.

Поскольку заряд электрона принят за единичный, уравнение электропроводности полупроводника можно записать в виде [5]:

$$\sigma = n\mu_n = \mu_n \exp[-E_g/(k_B T)]. \quad (5.9)$$

Предположив, что подвижность  $\mu_n$  в небольшом температурном интервале от температуры не зависит, зная, по крайней мере, два значения электропроводности при двух температурах, легко вычислить ширину запрещенной зоны  $E_g$  [3]:

$$E_g = k_B \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}. \quad (5.10)$$

В реальных полупроводниках концентрация носителей заряда определяется присутствием точечных дефектов и примесей.

Специфика оптических свойств в полупроводниках проявляется в поглощении света примесными центрами.

Сущность фотопроводимости или изменения удельного сопротивления полупроводника при освещении состоит в том, что при

поглощении света происходят те или иные переходы носителей заряда, в результате которых в разрешенных зонах – зоне проводимости или в валентной зоне – может возрасти концентрация свободных носителей. Прирост концентрации свободных носителей заряда и вызывает увеличение удельной электрической проводимости полупроводника.

Различают *собственную* фотопроводимость, связанную с межзонными оптическими переходами, и *примесную*, обусловленную примесными уровнями, т. е. переходами либо электронов на эти уровни из валентной зоны ( $E_v$ ), либо, наоборот, электронов с примесных уровней ( $E_a$  и  $E_d$ ) в зону проводимости ( $E_c$ ) (рис. 5.3).

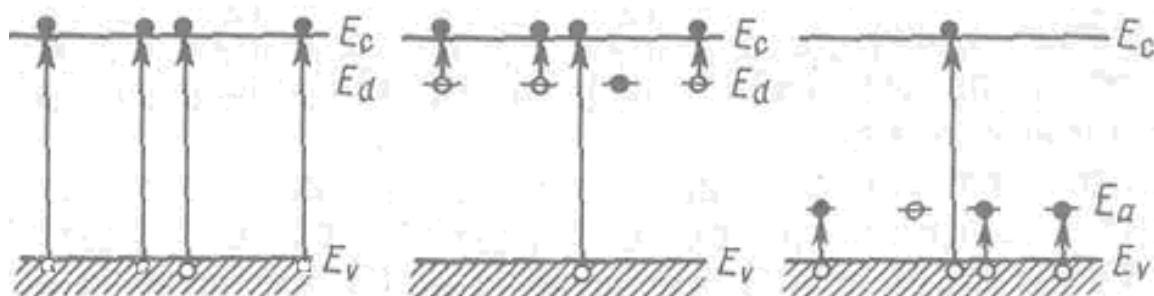


Рис. 5.3. Диаграмма собственного (а), электронного (б) и дырочного (в) полупроводников

Все твердые тела в той или иной степени излучают свет. Следует различать тепловое излучение, которое является равновесным свойством кристалла, и излучение электромагнитных колебаний нетеплового происхождения – *люминесценцию*. Люминесценция – процесс выделения избыточной энергии, полученной кристаллом предварительно при переходе в неравновесное состояние. Излучательная рекомбинация и есть один из видов люминесценции – *рекомбинационное излучение* полупроводника. Его длительность определяется временем жизни генерированных избыточных носителей заряда.

Обычные полупроводники в связи с тем, что диамагнетизм присущ всем без исключения атомам, являются *диамагнетиками*.

В силу разных причин в них может возникать *парамагнетизм*. Это становится возможным, когда в кристалле появляются локализованные магнитные моменты. Носителями таких моментов могут быть свободные электроны, и дырки, примесные атомы, другие то-

чечные дефекты и их ассоциаты. Присутствие локализованных магнитных моментов не влияет на фундаментальные свойства полупроводника – зонную структуру, оптическое поглощение и люминесценцию, связанные с переходами зона-зона и др. В то же время свойства полупроводников, определяемые примесями – примесная проводимость, рекомбинация на примесях и т. д., становятся зависимыми от присутствия примесей с локализованными магнитными моментами.

Также имеется класс *магнитных полупроводников*. Носителями магнитных моментов в них являются непосредственно атомы, составляющие основную кристаллическую решетку. Это обычно – кристаллические химические соединения переходных и редкоземельных металлов.



## Практические задания к главе 5

### Задание 5.1.

Чему равна концентрация собственных носителей заряда в Ge при 600 °С ( $E_g = 0.67$ ,  $m_e^* = 0.22m_0$ ,  $m_p^* = 0.34m_0$ )?

### Задание 5.2.

Прямое напряжение  $U$ , приложенное к  $p$ - $n$ -переходу, равно 2 В. Во сколько раз возрастет сила тока через переход, если изменить температуру от  $T_1 = 300$  К до  $T_2 = 273$  К?

### Задание 5.3.

Германиевый кристалл, ширина  $\Delta\epsilon$  запрещенной зоны в котором равна 0,72 эВ, нагревают от температуры  $T_1 = 0^\circ\text{C}$  до температуры  $T_2 = 15^\circ\text{C}$ . Во сколько раз возрастет его удельная проводимость?

### Задание 5.4.

При нагревании кремниевого кристалла от температуры  $t_1 = 0^\circ$  до температуры  $t_2 = 10^\circ\text{C}$  его удельная проводимость возрастает в 2,28 раза. По приведенным данным определить ширину  $\Delta\epsilon$  запрещенной зоны кристалла кремния.

**Задание 5.5.**

Найти чему равен фототок с поверхности фотоэлемента, если на нее падает поток монохроматического излучения длиной волны 400 нм и мощностью 20 мкВт. Фотоэлемент работает в режиме насыщения, а выход фотоэлектронов (число электронов на один квант излучения) составляет 0,05.

**Задание 5.6.**

Длинноволновый край полосы поглощения инфракрасного излучения для чистого германия лежит вблизи длины волны 19 мкм. Найти ширину запрещенной зоны (в эВ).

**Задание 5.7.**

Найти минимальную энергию образования пары электрон-дырка в беспримесном полупроводнике, сопротивление которого уменьшается в 7.4 раза при повышении температуры с 27 до 127°С.

**Задание 5.8.**

*p-n*-переход находится под обратным напряжением  $U = 0,1$  В. Его сопротивление  $R_1 = 692$  Ом. Каково сопротивление  $R_2$  перехода при прямом напряжении?

**Задание 5.9.**

Собственный полупроводник, в котором все электроны имеют одну дрейфовую скорость, а все дырки – другую, так что их подвижности  $\mu_n$  и  $\mu_p$  различны. Покажите, что в случае протекания тока в поперечном магнитном поле должно возникнуть поле Холла, а его величина будет в стационарном состоянии уравнивать сумму сил Лоренца, приложенных к электронам и дыркам.

**Задание 5.10.**

Прямое напряжение  $U$ , приложенное к *p-n*-переходу, равно 2 В. Во сколько раз возрастет сила тока через переход, если изменить температуру от  $T_1 = 300$  К до  $T_2 = 273$  К?

**Задание 5.11.**

Каково значение энергии Ферми  $\varepsilon_f$  у электронов проводимости

двухвалентной меди? Выразить энергию Ферми в джоулях и электрон-вольтах.

**Задание 5.12.**

Сопротивление  $R_1$   $p$ - $n$ -перехода, находящегося под прямым напряжением  $U = 1$  В, равно 10 Ом. Определить сопротивление  $R_2$  перехода при обратном напряжении.

**Задание 5.13.**

Рассчитать энергию, квазиимпульс, волновой вектор и длину волны де Бройля для электрона зоны проводимости, движущегося при  $T = 3000$  К со средней тепловой скоростью.

**Задание 5.14.**

Найти минимальную энергию  $W_{min}$ , необходимую для образования пары электрон-дырка в кристалле GaAs, если его удельная проводимость  $\sigma$  изменяется в 10 раз при изменении температуры от 20 до 3°C.

**Задание 5.15.**

Рассчитать энергию, квазиимпульс, волновой вектор и длину волны де Бройля для фонона, движущегося со скоростью 5000 м/с и имеющего длину волны вдвое больше чем электрон.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фистуль, В. И. Физика и химия твердого тела. – Т. 1: учебник для вузов / В. И. Фистуль. – М.: Металлургия, 1995. – 480 с.
2. Блейкмор, Дж. Физика твердого тела / Дж. Блейкмор. – М.: Мир, 1988. – 608 с.
3. Вест, А. Химия твердого тела. Теория в приложениях: в 2 ч. – Ч. 2: [пер. с англ.] / А. Вест. – М.: Мир, 1998. – 336 с.
4. Павлов, П. В. Физика твердого тела: учебник / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – М.: Высш. шк., 2000. – 494 с.
5. Неменов, Л. Л. Основы физики и техники полупроводников / Л. Л. Неменов, М. С. Соминский. – Л.: Наука, 1975. – 395.
6. Вонсовский, С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
7. Калинин, В. Т. Введение в магнетохимию / В. Т. Калинин, Б. В. Ракитин. – М.: Наука, 1980. – 302 с.
8. Верещагин, И. К. Физика твердого тела / А. В. Кокин, И. К. Верещагин. – М.: Высшая школа, 2001. – 240 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.....	4
Практические задания к главе 1.....	9
ГЛАВА 2. ДИНАМИКА РЕШЕТКИ.....	13
Практические задания к главе 2.....	26
ГЛАВА 3. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ.....	28
Практические задания к главе 3.....	35
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ.....	36
Практические задания к главе 4.....	50
ГЛАВА 5. ПОЛУПРОВОДНИКИ.....	52
Практические задания к главе 5.....	60
ЛИТЕРАТУРА.....	63



Кузьмина Лариса Владимировна,  
Газенаур Екатерина Геннадьевна,  
Крашенинин Виктор Иванович

## **ЗАДАЧНИК ПО ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Учебное пособие

Редактор З. А. Кунашева

Подписано к печати 16.12.2010. Формат 60х84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Уч.-печ.л. 4,0.

Тираж 100 экз. Заказ № 145.

---

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».

650043, Кемерово, ул. Красная, 6.

---

Отпечатано в