

Materiały do wykładu

Fizyka ciała stałego

Marek Izdebski

Instytut Fizyki PŁ 2023

Spis treści

Temat 1. Ciało stałe. Sieć krystaliczna doskonała. Symetrie kryształów.	1
1.1. Podstawowe pojęcia	1
1.2. Znaczenie symetrii ośrodków.....	9
1.3. Wskaźniki płaszczyzn krystalicznych.....	10
1.4. Kwazikryształy / quasi-kryształy (ang. quasicrystals)	12
Temat 2. Sieć odwrotna.....	14
Temat 3. Defekty sieci krystalicznej.	16
3.1. Defekty punktowe	16
3.2. Defekty liniowe = dyslokacje.....	18
Temat 4. Wiązania krystaliczne. Wiązanie van der Waalsa.	21
4.1. Klasyfikacja wiązań	21
4.2. Wiązanie van der Waalsa	25
Temat 5. Kryształy jonowe. Stała Madelunga.	29
5.1. Model kryształu jonowego	29
5.2. Energia Madelunga	30
5.3. Współczynnik ściśliwości kryształów jonowych.....	32
5.4. Promienie jonowe.....	33
Temat 6. Kryształy kowalencyjne. Wiązanie wodorowe.	37
6.1. Wiązanie kowalencyjne.....	37
6.2. Wiązanie wodorowe	38
Temat 7. Kryształy metaliczne. Energia spójności.	40
Temat 8. Drgania sieci krystalicznej. Monoatomowy łańcuch liniowy.....	43
Temat 9. Dwuatomowy łańcuch liniowy. Drgania sieci trójwymiarowej.....	47
Temat 10. Model drgań normalnych. Fonony.....	51
Temat 11. Widmo drgań sieci.	53
11.1. Gęstość stanów w liniowym kryształ monoatomowym	53
11.2. Gęstość stanów w liniowym kryształ diatomowym	55
11.3. Gęstość stanów w kryształ trójwymiarowym.....	55
Temat 12. Energia i ciepło właściwe kryształu (izolatora) - model Einsteina i model Debye'a.	58
12.1. Przybliżenie Einsteina	58
12.2. Przybliżenie Debye'a	59
Temat 13. Rozszerzalność cieplna i przewodnictwo cieplne ciał stałych.....	61
13.1. Fononowe przewodnictwo cieplne ciał stałych.....	61
13.2. Rozszerzalność cieplna ciał stałych	64
Temat 14. Stany elektronowe w kryształach. Model elektronów swobodnych.	66
14.1. Model metali Drudego	66
14.2. Teoria metali Sommerfelda	67
Temat 15. Rozwinięcie Sommerfelda. Elektronowe ciepło właściwe.	70
Temat 16. Model elektronów prawie swobodnych.	75
16.1. Braki modelu elektronów swobodnych.....	75
16.2. Rachunek zaburzeń niezależnych od czasu dla stanów zdegenerowanych.....	75
16.3. Model elektronów prawie swobodnych	76
16.4. Granice stref Brillouina jako obszary nieciągłości energii	80
Temat 17. Elektron w potencjale okresowym	81
Temat 18. Model silnego wiązania.	83
Temat 19. Prędkość i masa efektywna elektronu	86
Temat 20. Dziury elektronowe.....	89
Temat 21. Ogólne właściwości półprzewodników.	91
21.1. Półprzewodniki samoistne.....	91
21.2. Typowe struktury pasmowe półprzewodników samoistnych	92

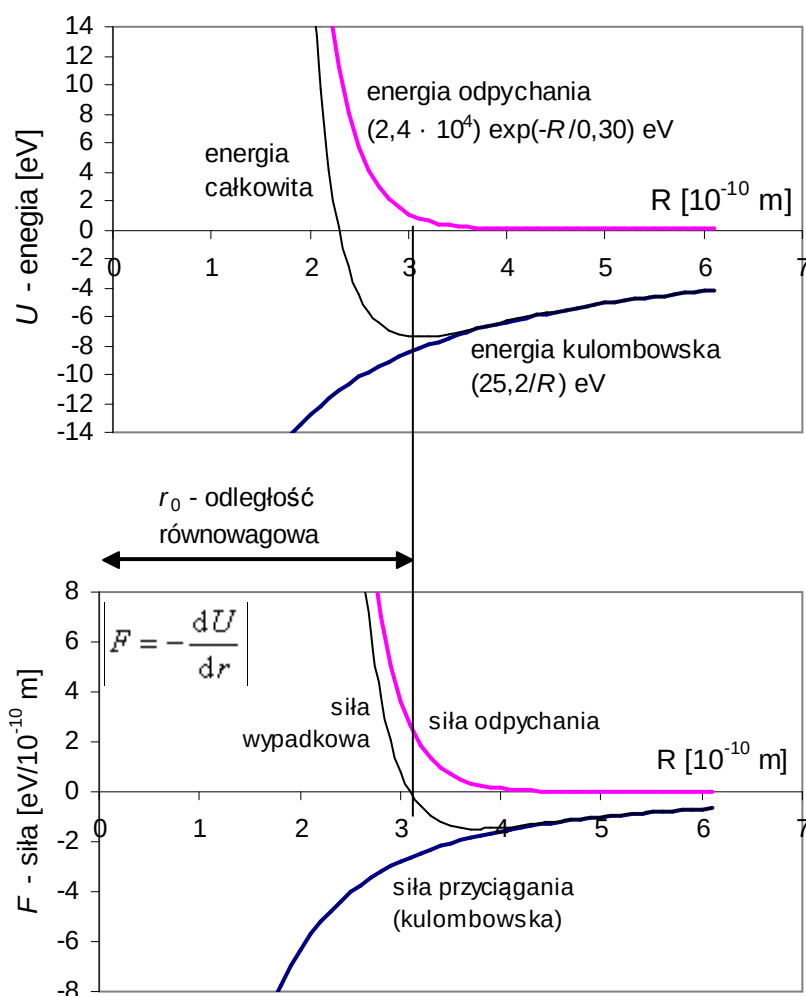
21.3. Półprzewodniki typu n i p	94
21.4. Poziomy domieszkowe.....	94
Temat 22. Gęstość stanów elektronowych.....	96
Temat 23. Koncentracja nośników i poziom Fermiego w półprzewodnikach.....	99
23.1. Półprzewodnik samoistny	99
23.2. Prawo działania mas.....	100
23.3. Półprzewodnik domieszkowany.....	101
Temat 24. Ruchliwość nośników i przewodnictwo elektryczne półprzewodników	103
Temat 25. Termodynamiczne modele blokowe wzrostu kryształów	106
25.1. Termodynamiczny model Jacksona [1].....	106
25.3. Literatura podstawowa do tematu 25	109
Temat 26. Komputerowe symulacje wzrostu kryształów metodą Monte Carlo	110
26.1. Idea Metody Monte Carlo	110
26.2. Generatory liczb losowych.....	110
26.3. Symulacje wzrostu kryształów - skala zadania i typowe założenia	111
26.4. Częstotliwość zachodzenia kreacji i anihilacji.....	112
26.5. Dyfuzja powierzchniowa.....	115
26.6. Algorytm symulacji.....	115
26.7. Szybkość i czas wzrostu ściany kryształu	117
26.8. Wyniki symulacji MC	118
26.9. Czy podejścia kinetyczne i termodynamiczne i są równoważne?.....	123
26.10. Literatura podstawowa do tematu 26	124
Literatura podstawowa do tematów 1-24	125
Literatura uzupełniająca do tematów 1-24.	125

Temat 1. Ciało stałe. Sieć krystaliczna doskonała. Symetrie kryształów.

1.1. Podstawowe pojęcia

Definicja 1.1.

Ciało stałe, to ciało w którym atomy znajdują się w ustalonych pozycjach względem siebie, wyznaczając określoną sieć geometryczną. Dla ciał stałych można wprowadzić pojęcie *położeń węzłowych* (równowagowych), wokół których atomy wykonują drgania. Ciało stałe pod wpływem niewielkich sił skracających odkształca się sprężysto, tzn. posiada sprężystość postaci. Fizyka ciała stałego zajmuje się głównie kryształami.



Rys. 1.1. Wykres energii oraz siły przypadającej na cząsteczkę w kryształach KCl od odległości między jonami; zaznaczony jest udział energii kulombowskiej i energii odpychania. Na podstawie [2].

Definicja 1.2

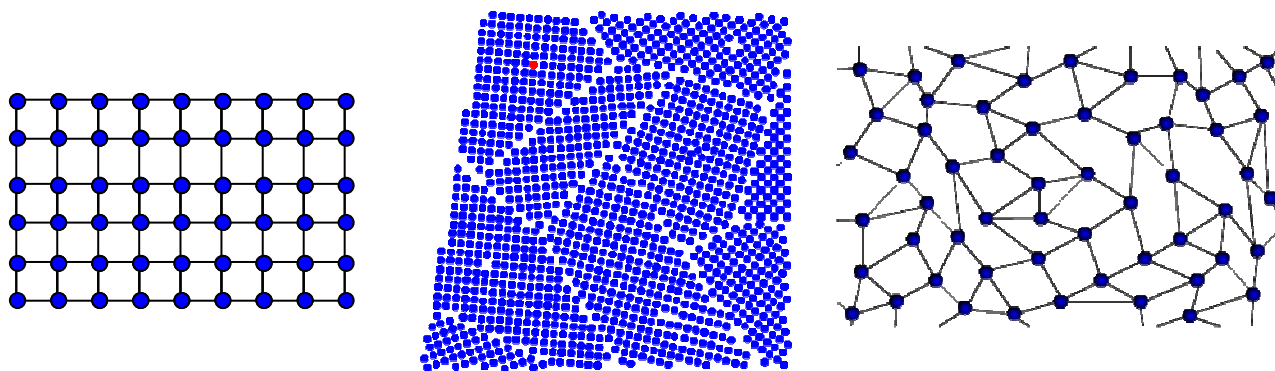
Kryształ – ciało, w którym położenia węzłowe atomów tworzą periodycznie uporządkowaną sieć geometryczną.

Definicja 1.3

Polikryształ – rzeczywiste kryształy zwykle są zlepkiem monokryształów różniących się orientacją przestrzenną. W warstwie przejściowej między poszczególnymi monokryształami powstają liczne dyslokacje.

Definicja 1.4

Ciało amorficzne – ciało stałe niekryształowe, tzn. ciało w którym nie występuje periodyczne uporządkowanie dalekiego zasięgu. Możliwy jest pewien stopień uporządkowania krótkozasięgowego.



a). Struktura monokryształu. b). Struktura polikryształu. c). Struktura ciała amorficznego.

Rys. 1.2. Struktura ciał stałych o różnym stopniu uporządkowania.

Definicja 1.5

Krystalografia – nauka zajmująca się zastosowaniem matematycznych praw symetrii do opisu kryształów.

Istnienie periodycznego mikroskopowego uporządkowania początkowo było tylko hipotezą. Przełomowe odkrycia:

- XVIII wiek – mineralodzy zauważyli, że wskaźniki opisujące kierunki wszystkich płaszczyzn kryształu są liczbami całkowitymi.
- Na początku XX wieku Max von Laue (1912) oraz William Henry Bragg i William Lawrence Bragg (1913) stworzyli podstawy badań mikroskopowej struktury kryształów na podstawie dyfrakcji promieni rentgenowskich na kryształach.

Definicja 1.6

Sieć Bravais’go (zwana także *siecią prostą*) określa charakter okresowego uporządkowania w przestrzeni powtarzających się elementów strukturalnych kryształu. Elementami tymi mogą być pojedyncze atomy, grupy atomów, molekuły, jony, itp. Istnieją dwie równoważne definicje sieci Bravais’go:

1. Sieć Bravais’go jest dyskretnym, nieskończonym zbiorem punktów przestrzeni, uporządkowanych w ten sposób, że przy obserwacji układu z dowolnego należącego doń punktu **R** wzajemne rozmieszczenie punktów układu i jego orientacja są zawsze takie same.
2. Trójwymiarowa sieć Bravais’go jest zbiorem tych wszystkich punktów przestrzeni, których wektory wodzące mają postać:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.1)$$

gdzie współczynniki n_1, n_2, n_3 przybierają dowolne wartości całkowite, natomiast $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ są dowolną trójką wektorów nie leżących w jednej płaszczyźnie. Wektory $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ nazywamy *wektorami prymitywnymi/podstawowymi/bazowymi sieci*.

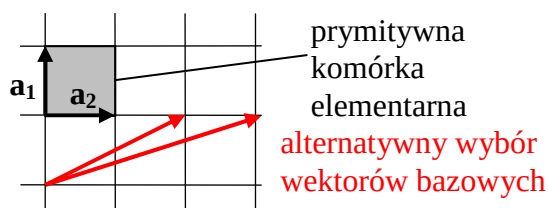
Istnieją trzy rodzaje przekształceń symetrii kryształu przeprowadzających strukturę krystaliczną samą w siebie:

- 1) translacja,
- 2) przekształcenia ze stałym punktem sieciowym, tzn. obroty wokół osi, odbicia względem płaszczyzny, inwersja ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$).
- 3) kombinacje przekształceń typu 1 i 2.

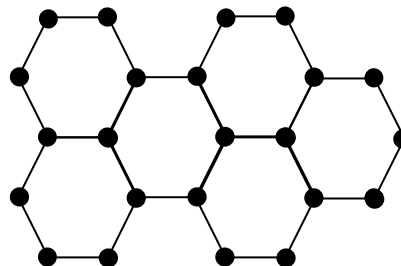
Dwuwymiarowa sieć Bravais'go

Przykłady:

- Prosta sieć kwadratowa – sieć Bravais'go rozpięta na dwóch prostopadłych wektorach $\mathbf{a}_1$ i $\mathbf{a}_2$ o równej długości
- Wierzchołki sześciokątów w strukturze „plastra miodu” **nie** tworzą płaskiej sieci Bravais'go.



Rys. 1.3. Prosta sieć kwadratowa.



Rys. 1.4. Struktura plastra miodu.

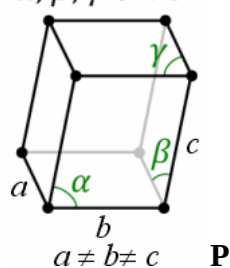
Dla dowolnej sieci Bravais'go istnieje nieskończenie wiele układów wektorów bazowych, na których można rozpiąć sieć. Najczęściej wybiera się je tak, by miały najmniejszą długość spośród wszystkich możliwych trójek wektorów.

Trójwymiarowa sieć Bravais'go

Istnieje siedem układów wektorów bazowych sieci Bravais'go, które generują 7 układów krystalograficznych. Uwzględnienie możliwości centrowania ścian i objętości komórek rozpiętych na tych wektorach prowadzi do skonstruowania 14-tu możliwych sieci Bravais'go. Tylko niektóre rodzaje centrowania są użyteczne dla danego układu wektorów bazowych – przykładowo układ tetragonalny centrowany w podstawie jest równoważny jest równoważny prymitywnej sieci tetragonalnej o mniejszej komórce elementarnej.

1) układ trójskośny (*ang.* triclinic)

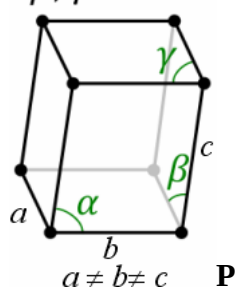
$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$



2) układ jednoskośny (*ang.* monoclinic)

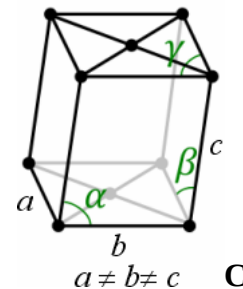
$$\alpha \neq 90^\circ$$

$$\beta, \gamma = 90^\circ$$

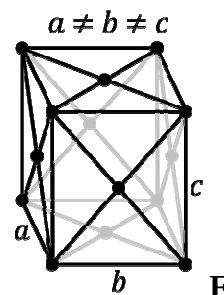
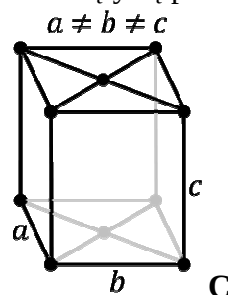
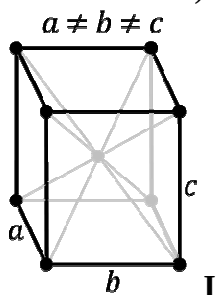
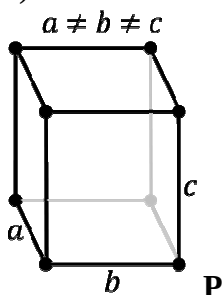


$$\alpha \neq 90^\circ$$

$$\beta, \gamma = 90^\circ$$

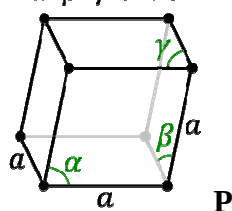


3) układ rombowy (*ang.* orthorhombic) – wszystkie kąty są proste.

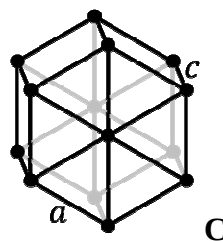


4) układ trygonalny / romboedryczny
(*ang.* rhombohedral)

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

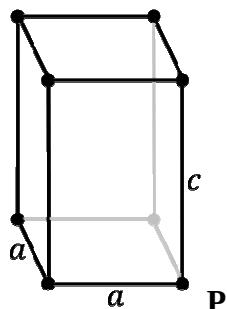


5) układ heksagonalny (*ang.* hexagonal)

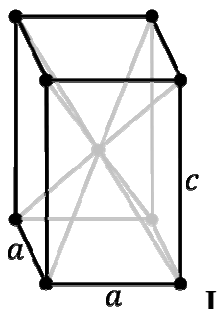


6) układ tetragonalny (*ang.* tetragonal) – wszystkie kąty są proste.

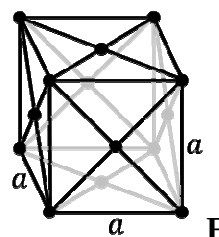
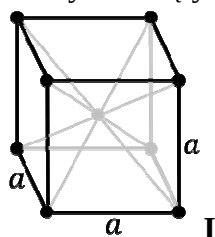
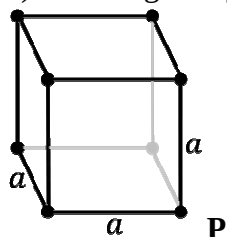
$$a \neq c$$



$$a \neq c$$



7) układ regularny (*ang.* cubic) – wszystkie kąty są proste.



Rys. 1.5. Czternaście trójwymiarowych sieci Bravais'go. Oznaczenia:

P – komórki proste,

I – komórki centrowane w objętości,

F – komórki centrowane ściennie,

C – komórki centrowane w podstawie.

Oznaczenia angielskie stosowane dla układu regularnego:

SC – simple cubic,

BCC – body centered cubic,

FCC – face centered cubic.

Definicja 1.7

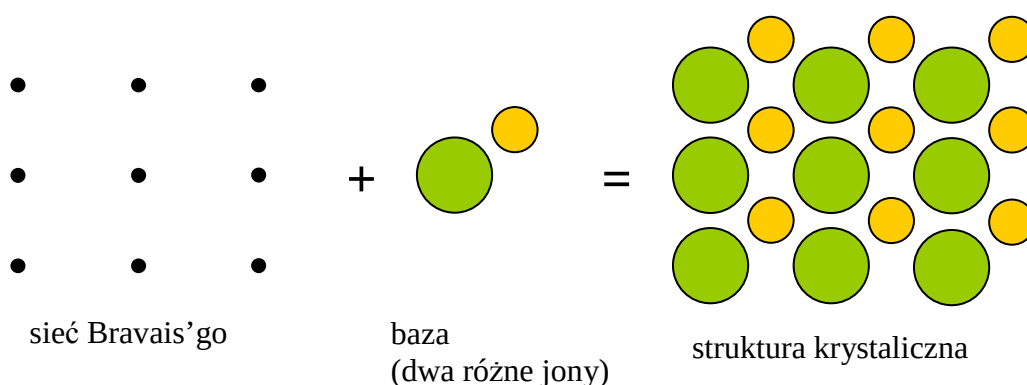
sieć złożona lub **sieć z bazą** – opis położenia atomów w kryształ wymaga umieszczenia powtarzalnej grupy atomów w każdym węźle sieci Bravais'go. W **sieci prostej** na jeden węzeł sieci przypada jeden atom.

Definicja 1.8

baza atomowa – jeden atom lub grupa atomów przyporządkowana do każdego węzła sieci Bravais'go.

Definicja 1.9

struktura krystaliczna = sieć Bravais'go + baza atomowa.



Rys. 1.6. Struktura krystaliczna powstająca przez dodanie bazy do każdego węzła sieci Bravais'go.

Definicja 1.10

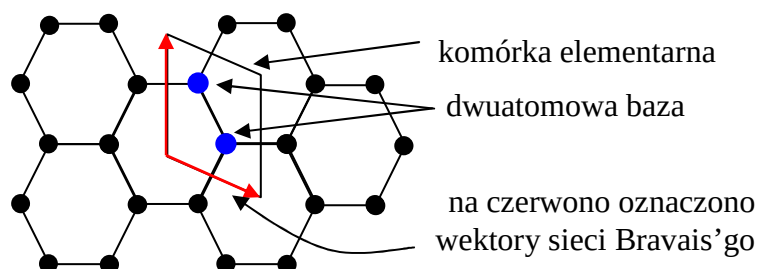
Komórka elementarna/prymitywna – w wyniku translacji o wszystkie wektory danej sieci Bravais'go wypełnia całą przestrzeń bez luk i nakrywania się. Komórka elementarna jest komórką o najmniejszej objętości. Na komórkę elementarną przypada zawsze jeden węzeł sieci. Komórka elementarna nie musi być równoległościanem, nie musi też zawierać węzłów sieci w swych wierzchołkach. Wybór komórki elementarnej nie jest jednoznaczny.

Definicja 1.11

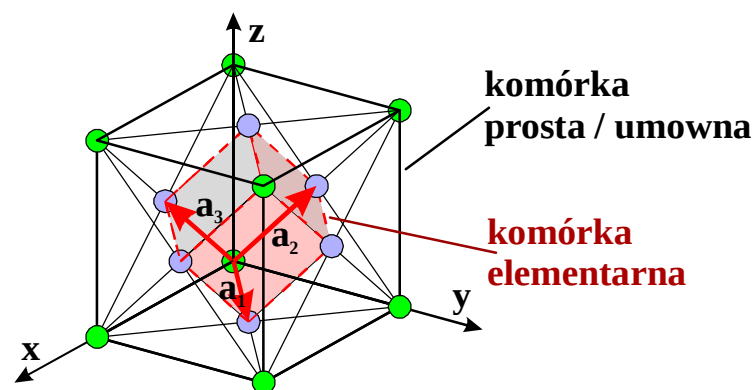
Oczywista komórka elementarna/prymitywna – jest zawsze równoległościanem zbudowanym z podstawowych wektorów translacji $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ sieci Bravais'go, tzn. jest zbiorem punktów postaci:

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.2)$$

gdzie $x_1, x_2, x_3 \in [0; 1]$.

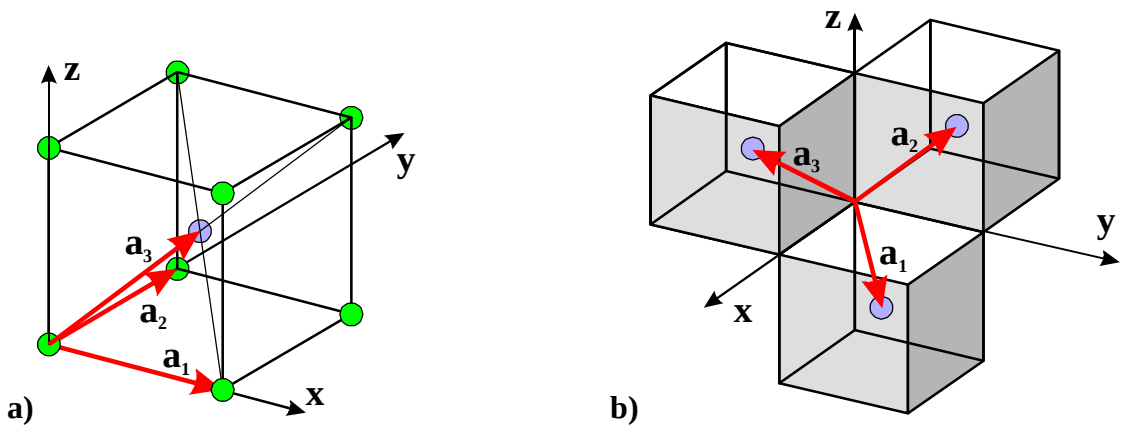


Rys. 1.7. Jeden z możliwych wyborów komórki elementarnej w płaskiej strukturze typu „plaster miodu”.



Rys. 1.8. Jeden z możliwych wyborów wektorów prymitywnych w regularnej sieci płasko centrowanej FCC. Jeśli wyjściową sieć regularną generują wektory $a\hat{x}$, $a\hat{y}$, $a\hat{z}$, to jako wektory prymitywne można wybrać:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}), & \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}), \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}). \end{aligned}$$



Rys. 1.9. Dwa z możliwych sposobów wyboru wektorów prymitywnych w regularnej sieci centrowanej objętościowo BCC. Jeśli wyjściową sieć regularną generują wektory $a\hat{x}$, $a\hat{y}$, $a\hat{z}$, to jako wektory prymitywne można wybrać: (a) $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$, $\mathbf{a}_2 = a\hat{y}$, $\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ albo (b) $\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$, $\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$, $\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$.

Definicja 1.12

Liczba koordynacyjna – liczba najbliższych sąsiadów jednego punktu sieci Bravais’go. Ze względu na okresowość sieci każdy punkt ma taką samą liczbę najbliższych sąsiadów. Przykładowo prosta sieć regularna ma liczbę koordynacyjną równą 6, w strukturze FCC liczba koordynacyjna wynosi 12, w strukturze BCC wynosi 8.

Definicja 1.13

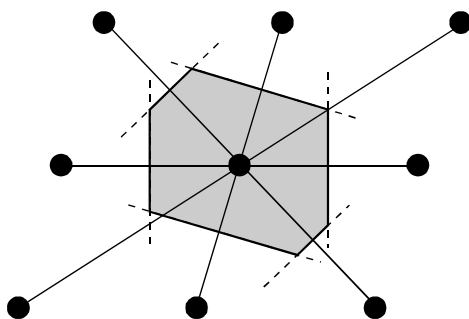
stałe sieci – rozmiary komórki elementarnej.

Wadą komórki prymitywnej zbudowanej na wektorach sieci Bravais’go jest brak pełnej symetrii sieci.

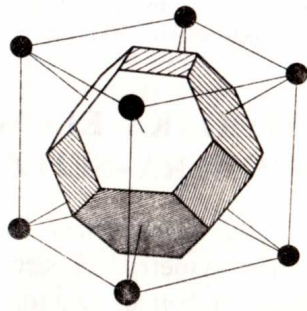
Definicja 1.14

komórka elementarna Wignera-Seitz’a – komórka, która dobrze odzwierciedla symetrię sieci i zawiera zawsze tylko jeden węzeł.

Budowa: ustalony węzeł sieci łączy się ze wszystkimi jego sąsiadami (nie koniecznie najbliższymi), a otrzymane odcinki przepoławia się płaszczyznami normalnymi. Fragmenty tych płaszczyzn łącząc się tworzą wielościan, w środku którego znajduje się wybrany węzeł.



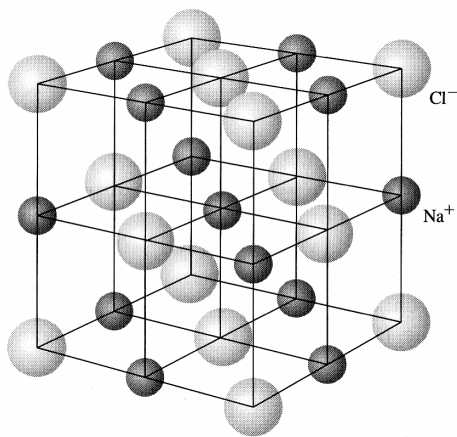
Rys. 1.10. Przykład budowy komórki Wignera-Seitz’a dla dwuwymiarowej sieci ukośnej.



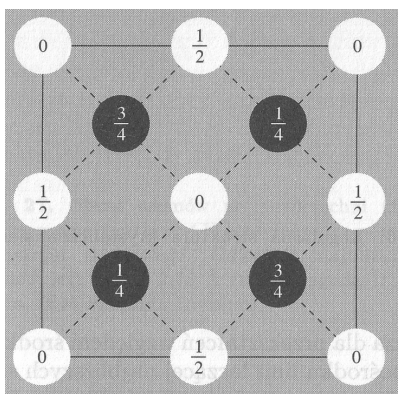
Rys. 1.11. Komórka Wignera-Seitza sieci BCC w kształcie ośmiościanu ściętego (14 ścian). Otaczający sześciąt jest komórką umowną z punktami sieciowymi we wszystkich wierzchołkach i w jednym punkcie w środku sześciatu (nie pokazany na rysunku) [1].

Niektóre struktury krystaliczne są na tyle często spotykane, że otrzymały nazwy wywodzące się od najpopularniejszych przedstawicieli. W szczególności są to:

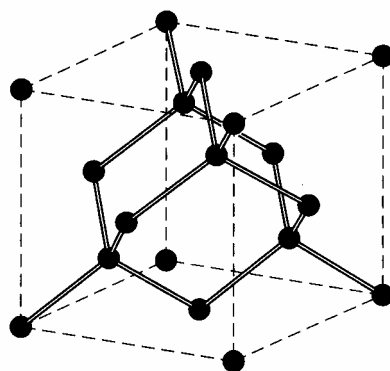
- Struktura chlorku sodu (Rys. 1.12) – sieć regularna centrowana powierzchniowo. Jony sodu i chloru są usytuowane na przemian w pozycjach tworzących sieć kubiczną prostą. Inne przykłady kryształów o tej strukturze: LiF, PbS, AgBr, MnO,
- Struktura diamentu (Rys. 1.13) – układ dwóch sieci regularnych centrowanych powierzchniowo przesuniętych wzdłuż głównej przekątnej sześciatu o jedną czwartą jej długości. We wszystkich węzłach tej sieci znajduje się atomy jednego rodzaju. Każdy atom otoczony jest czterema najbliższymi sąsiadami tworzącymi tetraedr. Inne przykłady kryształów o tej strukturze: Si, Ge, Pb.
- Struktura blendy cynkowej ZnS (Rys. 1.14) – podobna do struktury diamentu ale dwie sieci FCC są zbudowane z innych atomów. W tej strukturze krystalizuje wiele związków złożonych z atomów grup III i V, np.: GaAs, GaP, InSb.
- Struktura heksagonalna o najgęstszym upakowaniu HCP (ang. *Hexagonal Close Packed*) – nie jest to sieć Bravais’go, lecz składa się z dwóch przesuniętych heksagonalnych sieci Bravais’go (Rys. 1.15). W tej strukturze krystalizują m.in.: Zn, Cd, Be, Mg, Re.



Rys. 1.12. Struktura chlorku sodu [2].

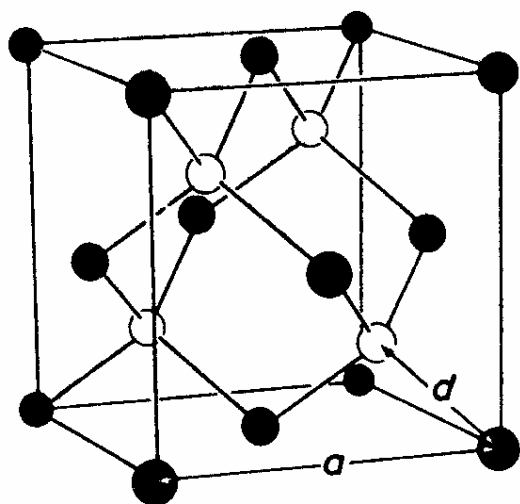


a) położenia atomów rzutowane na ścianę sześciianu komórki umownej. Węzły 0 i $\frac{1}{2}$ tworzą sieć FCC, węzły $\frac{1}{4}$ i $\frac{3}{4}$ tworzą drugą przesuniętą sieć FCC.

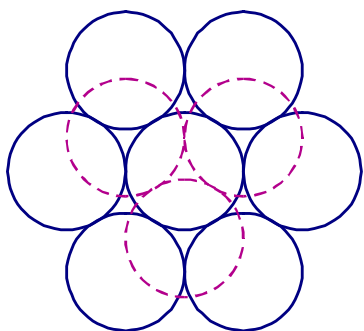


b) układ atomów w sześciennej komórce umownej.

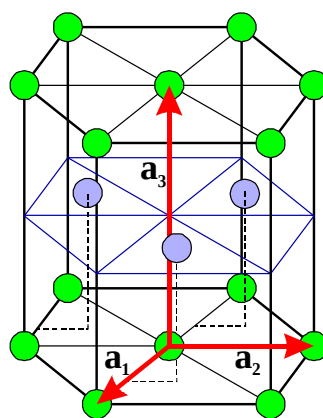
Rys. 1.13. Struktura diamentu – układ dwóch sieci regularnych centrowanych powierzchniowo przesuniętych wzdłuż głównej przekątnej sześciianu o jedną czwartą jej długości [2].



Rys. 1.14. Struktura blendy cynkowej – analogiczna jak struktura diamentu ale dwie sieci FCC są obsadzone przez różne jony.



a) układ atomów w kolejnych warstwach.



b) dwie podsieci heksagonalne przesunięte o wektor $\mathbf{r} = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$.

Rys. 1.15. Struktura HCP - heksagonalna o najgęstszym upakowaniu.

Układ atomów w kryształach może wykazywać pewną symetrię [4]:

1. Odbicie – na przykład symetria zwierciadlana względem płaszczyzny yz jest określona przez transformację współrzędnych: $x' = -x$, $y' = y$, $z' = z$. Obecność płaszczyzny zwierciadlanej jest oznaczana symbolem m .
2. Inwersja – odbicie względem punktu opisane przez transformację współrzędnych: $x' = -x$, $y' = -y$, $z' = -z$. Inwersja jest oznaczana symbolem $\bar{1}$.
3. Obróty – obrót wokół pełnej osi o zadany kąt prowadzi do układu identycznego z początkowym. Liczba takich obrotów składających się na kąt pełny nazywana jest krotnością osi. Oprócz banalnego przypadku obrotu o 360° w kryształach idealnych możliwe są osie dwu-, trój-, cztero- i sześciokrotne oznaczane liczbami 2, 3, 4 i 6.
4. Obróty inwersyjne – obrót po którym następuje inwersja. Osie obrotów inwersyjnych są oznaczane symbolami $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$.

Definicja 1.15

krytalograficzne grupy punktowe – kombinacje wymienionych powyżej elementów symetrii (bez translacji). Istnieją 32 różne grupy punktowe.

Międzynarodowy system oznaczania grup punktowych

Jednym z najpopularniejszych sposobów oznaczania grup punktowych jest określenie zbioru generatorów grupy symetrii, np. $4mm$ oznacza oś czterokrotną i dwie płaszczyzny zwierciadlane. Generatory to minimalny zbiór elementów symetrii, z których można odtworzyć wszystkie elementy symetrii. Obowiązują reguły:

- m jest preferowane przed $\bar{2}$,
- płaszczyzna zwierciadlana prostopadła do osi symetrii jest zapisywana jako $2/m$,
- dwa niezależne zespoły płaszczyzn zwierciadlanych oznaczamy mm .

Tabela 1.1. Wykaz wszystkich grup punktowych.

Układ krytalograficzny	Grupy punktowe
Trójskośny	1, $\bar{1}$
Jednoskośny	2, m , $2/m$
Rombowy	222 , $mm2$, mmm
Tetragonalny	4, $\bar{4}$, $4/m$, 422 , $4mm$, $\bar{4}2m$, $4/mmm$
Trygonalny	3, $\bar{3}$, 32 , $3m$, $\bar{3}m$
Heksagonalny	6, $\bar{6}$, $6/m$, 622 , $6mm$, $\bar{6}2m$, $6/mmm$
Regularny	23 , $m\bar{3}$, 432 , $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$

1.2. Znaczenie symetrii ośrodków

Liczne właściwości fizyczne kryształów są opisane tensorami różnej rangi. Na symetrię tensora wynikającą z natury opisywanego zjawiska nakłada się symetria własna ośrodka, określona przez grupę punktową.

Przykład 1.1: tensor podatności elektrycznej

Wektor polaryzacji elektrycznej w kryształach jest dany wzorem

$$\mathbf{P}_i = \epsilon_0 \chi_{ij} \mathbf{E}_j, \quad (1.3)$$

gdzie ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni, $\mathbf{E}_j$ – składowe wektora natężenia pola elektrycznego, χ_{ij} – składowe tensora podatności elektrycznej. Jeżeli ośrodek nie wykazuje żadnej symetrii, to tensor χ ma symetrię własną

$$\chi_{ij} = \chi_{ji}. \quad (1.4)$$

Jeżeli dany ośrodek wykazuje pewną symetrię, to po dokonaniu transformacji ośrodka przez odpowiedni element symetrii nowy związek

$$\mathbf{P}_i = \epsilon_0 \chi'_{ij} \mathbf{E}_j \quad \text{albo równoważnie} \quad \mathbf{P}'_i = \epsilon_0 \chi_{ij} \mathbf{E}'_j, \quad (1.5)$$

musi być tożsamy ze związkiem wyjściowym (1.3).

Jeżeli $\mathbf{d}$ jest macierzą transformacji odpowiadającą danemu elementowi symetrii, to wektory podlegają transformacji według wzorów

$$\mathbf{P}' = \mathbf{d} \mathbf{P}, \quad \mathbf{E}' = \mathbf{d} \mathbf{E}, \quad (1.6)$$

natomiast tensor χ zapisany w postaci tablicy 3×3 transformuje się następująco

$$\chi' = \mathbf{d} \chi \mathbf{d}^T, \quad (1.7)$$

gdzie $\mathbf{d}^T$ jest macierzą transponowaną względem $\mathbf{d}$.

Należy dokonać wszystkich możliwych transformacji poprzez elementy symetrii będące generatorami grupy punktowej oraz wszystkie nietożsame złożenia tych elementów. W rezultacie otrzymamy układ dwóch lub więcej równań w postaci (1.3), (1.5), Rozwiązanie układu prowadzi do wniosku, że wraz ze wzrostem symetrii ośrodka zmniejsza się liczba niezależnych składowych w opisującym go tensorze (przykłady w Tabeli 1.2).

Tabela 1.2. Zmiany postaci tensora podatności elektrycznej ze wzrostem symetrii ośrodka.

grupa 1 6 niezależnych skł.	grupa 2 (oś 2 z) 4 niezależne skł.	grupa 222 3 niezależne skł.	grupa $\bar{4}2m$ 2 niezależne skł.
$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{12} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{13} & \chi_{23} & \chi_{33} \end{bmatrix}$	$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & 0 \\ \chi_{12} & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}$	$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}$	$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}$

Przykład 1.2: Niektóre zjawiska nie mogą w ogóle występować w kryształach o specyficznej symetrii – np. tensor liniowego efektu elektro-optycznego zeruje się w ośrodkach posiadających środek symetrii, np. w grupie punktowej mmm .

Postacie wielu tensorów dla wszystkich grup punktowych są zebrane w tablicach, np.: Yu.I. Sirotn, M.P. Shaskolskaya, „Fundamentals of Crystal Physics”, Mir Publishers, Moscow 1982.

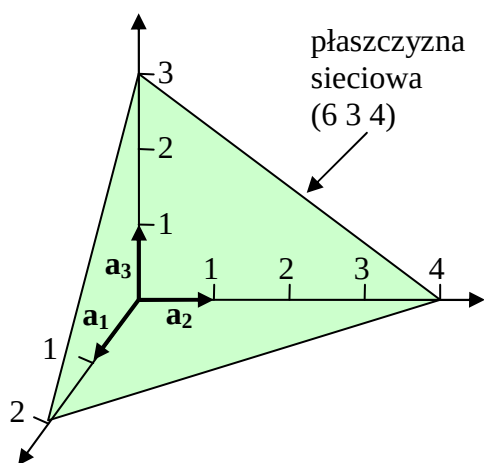
1.3. Wskaźniki płaszczyzn krystalicznych

Definicja 1.16

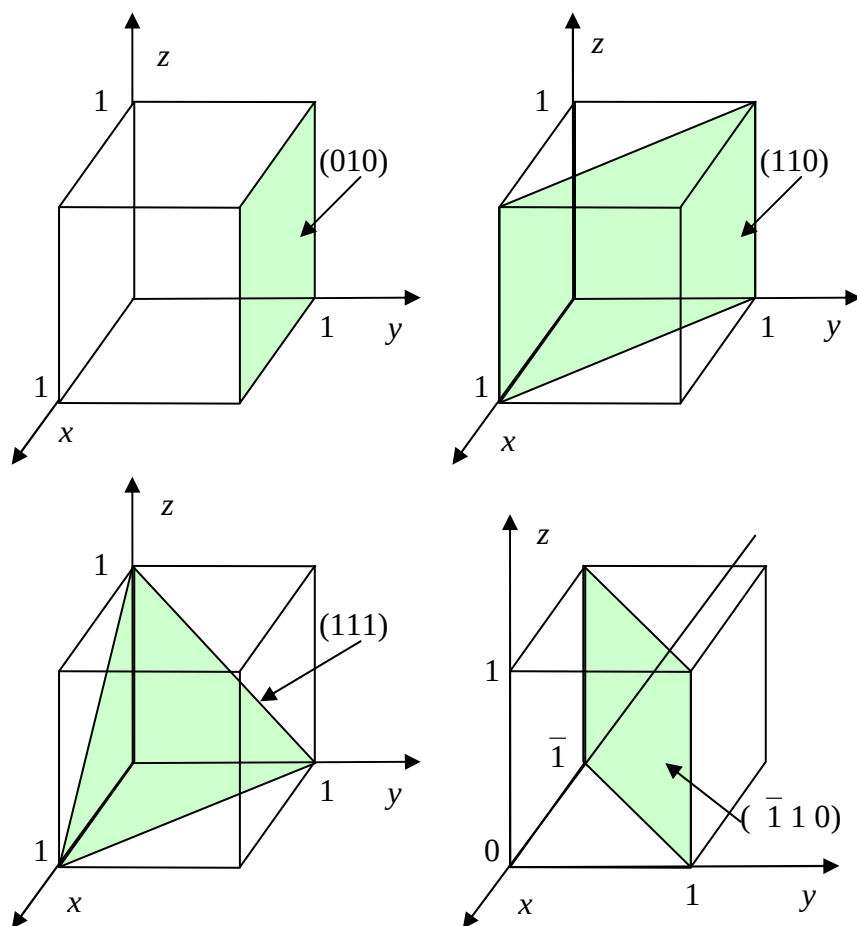
Płaszczyznę sieciową nazywamy dowolną płaszczyznę zawierającą co najmniej trzy niewspółliniowe punkty sieciowe.

Orientację płaszczyzny sieciowej opisuje się przy użyciu **wskaźników Millera** wyznaczanych następująco:

- Znajdujemy współrzędne h' , k' , l' przecięcia płaszczyzny z osiami w jednostkach stałych sieci a_1 , a_2 , a_3 .
- Tworzymy odwrotności $1/h'$, $1/k'$, $1/l'$.
- Znajdujemy wskaźniki Millera ($h k l$) jako trzy najmniejsze liczby całkowite o tym samym stosunku jak dla odwrotności $1/h'$, $1/k'$, $1/l'$.
- Jeżeli np. $h' \rightarrow \infty$, to odpowiedni wskaźnik Millera zapisujemy $h = 0$. Ujemny wskaźnik np. h zapisujemy jako $\bar{h}$.



Rys. 1.16. Przykład wyznaczania wskaźników płaszczyzny sieciowej (634). Dana płaszczyzna przecina osie w punktach wskazywanych przez wektory $2\mathbf{a}_1$, $4\mathbf{a}_2$, $3\mathbf{a}_3$. Odwrotnościami wielokrotności wektorów są liczby $1/2$, $1/4$, $1/3$. Najmniejsze liczby całkowite o tym samym stosunku to 6, 3, 4.



Rys. 1.17. Przykłady wskaźników ważniejszych płaszczyzn sieciowych.

Definicja 1.17

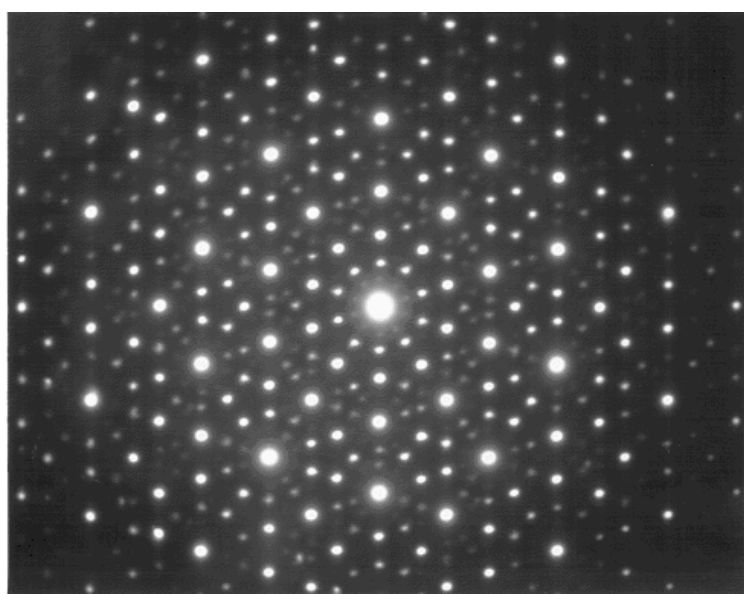
Rodzina płaszczyzn sieciowych – zbiór równoległych i równoodległych płaszczyzn sieciowych, które razem wzięte zawierają wszystkie punkty trójwymiarowej sieci Bravais'go.

1.4. Kwazikryształy / quasi-kryształy (ang. quasicrystals)

Kwazikryształy zaobserwował po raz pierwszy Dan Shechtman w 1982. W 2011 roku Dan Shechtman otrzymał za odkrycie kwazikryształów Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Cechą charakterystyczną kwazikryształów jest obecność elementów symetrii wykluczonych przez klasyczną krystalografię. Dotychczas udokumentowano eksperymentalnie występowanie osi symetrii 5-, 8-, 10- i 12-krotnych.

Czy kwazikryształ jest kryształem?

- **Argument za:** kwazikryształy wykazują wyraźne dyskretne widmo dyfrakcyjne, co wskazuje na istnienie uporządkowania dalekiego zasięgu (rys. 1.18). Uporządkowanie to ma charakter orientacyjny.
- **Argument przeciw:** szczelne wypełnienie przestrzeni komórkami o jednym kształcie nie daje możliwości zbudowania struktury posiadającej oś 5-, 8-, 10- lub 12-krotną. W konsekwencji fundamentalne pojęcia klasycznej krystalografii takie jak symetria translacyjna w przestrzeni trójwymiarowej i sieć Bravais'go nie mają zastosowania do kwazikryształów.



Rys. 1.18. Przykład diagramu dyfrakcyjnego kwazikryształu 3D.

Źródło: <http://spacecollective.org/michaelerule/5810/Quasicrystal-Diffraction-Patterns>

Definicja 1.18 (rewizja definicji „kryształu”)

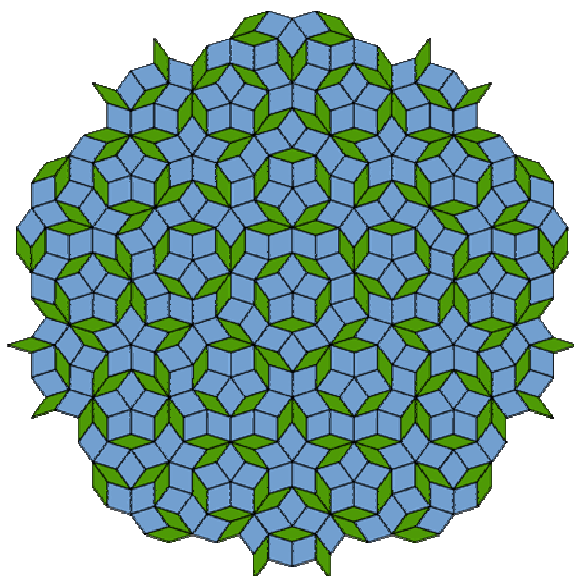
Odkrycie kwazikryształów zobligowało Międzynarodową Unię Krystalograficzną do zmiany w 1991 roku dotychczasowej definicji kryształu opartej na translacyjnej symetrii trójwymiarowej sieci. Obecnie za „**kryształ**” uważa się każde ciało wykazujące dyskretne widmo dyfrakcyjne. Ponadto zdefiniowano pojęcie „**kryształ aperiodyczny**” jako dowolny kryształ, w którym nie można rozważać istnienia trójwymiarowej okresowości sieci [*].

[*] International Union of Crystallography (1992). "Report of the Executive Committee for 1991". Acta Cryst. (1992), vol. A48 (6), str. 928, doi:10.1107/S0108767392008328.

Kwazikryształy można podzielić na dwa rodzaje:

- 1) Kwazikryształy trójwymiarowe / ikozaedryczne (ang. *icosahedral*) - nie wykazują okresowości translacyjnej w żadnych kierunkach.
- 2) Kwazikryształy dwuwymiarowe (ang. *polygonal or dihedral quasicrystals*), które mają oś 8-, 10- albo 12-krotną i wykazują translacyjną okresowość tylko wzdłuż tej osi.

Robert Berger i Maciej Mende udowodnili w roku 1966, że możliwe jest szczelne nieokresowe pokrycie płaszczyzny (parkietaż) przy użyciu kafelków o skończonej liczbie kształtów. Najprostsze pokrycie odkrył Roger Penrose w 1973 (*ang. Penrose tiling*), w którym wymagane są tylko dwa rodzaje rombów (rys. 1.19). Rozmieszczenie refleksów dyfrakcyjnych generowanych przez kwazikryształy jest charakterystyczne dla aperiodycznych dwuwymiarowych pokryć.



Rys. 1.19. Pokrycie Penrose złożone z dwóch rodzajów kafelków.

Materiały kwazikrystaliczne

Pierwsze zbadane kwazikryształy zostały znalezione w rosyjskich górach. Prawdopodobnie są to materiały pochodzenia kosmicznego. W laboratoriach kwazikryształy wytwarza się od 1984 roku. Kwazikryształy tworzą się zwykle w trójskładnikowych stopach popularnych pierwiastków, dla przykładu: Al-Cu-Fe, Al-Ni-Co, Al-Pd-Mn.

Pierwsza generacja kwazikryształów była uzyskiwana podczas szybkiego przechłodzenia stopu metali ze stanu ciekłego. Uzyskana w ten sposób struktura jest stanem pośrednim między fazą amorficzną a fazą krystaliczną a ułożenie atomów nie odpowiada minimum energii swobodnej. Później otrzymano także stabilne struktury kwazikrystaliczne dla ściśle określonych składów stopów metali, np. $\text{Al}_{0.62}(\text{CuFe})_{0.38}$.

Struktura i właściwości kwazikryształów są całkowicie odmienne od struktury i właściwości pierwiastków wchodzących w skład stopu. Materiały te wykazują:

- wysoką wytrzymałość mechaniczną,
- wyjątkową odporność na korozję,
- niskie przywieranie.

Stal z powłoką kwazikrystaliczną znalazła już zastosowanie do produkcji wysokiej jakości ostrzy do golenia oraz igieł lekarskich. Trwają prace nad kolejnymi zastosowaniami...

Temat 2. Sieć odwrotna.

Definicja 2.1

Sieć odwrotna – jeżeli dane są wektory podstawowe $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sieci prostej, to sieć odwrotną definiujemy poprzez wektory podstawowe

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (2.3)$$

przy czym

$$\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = |\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)| = |\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)|, \quad (2.4)$$

jest objętością komórki elementarnej sieci prostej. Wektory sieci odwrotnej będziemy dalej oznaczać przez $\mathbf{K}$

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.5)$$

gdzie m_1, m_2, m_3 są liczbami całkowitymi. Jednostką wektorów sieci prostej jest $[\text{m}]$, jednostką wektorów sieci odwrotnej jest $[1/\text{m}]$.

Definicja 2.2

Sieć odwrotna jest zbiorem tych wszystkich wektorów falowych $\mathbf{K}$, dla których fale płaskie mają okresowość sieci Bravais'go (krystalicznej).

Wniosek: obraz dyfrakcyjny kryształu jest obrazem sieci odwrotnej.

Definicję 2.2 można wyprowadzić z definicji 2.1.

Dowód 2.1

Ze wzorów (2.1)-(2.3) wynika, że

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.6)$$

Falę płaską w punkcie o wektorze wodzącym $\mathbf{r}$ w chwili t można zapisać

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} + \omega t)]. \quad (2.7)$$

Stąd wynika, że fala płaska w punkcie $\mathbf{R} + \mathbf{r}$, gdzie $\mathbf{R}$ jest wektorem sieci prostej

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{R} + \mathbf{r}, t) &= A \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} + \omega t)] = \Psi(\mathbf{r}, t) \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R})] = \\ &= \Psi(\mathbf{r}, t) \exp[i 2\pi(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3)] = \Psi(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Właściwości sieci odwrotnej:

1. Sieć odwrotna jest siecią Bravais'go.
2. Każdy wektor $\mathbf{K}$ sieci odwrotnej jest prostopadły do odpowiedniego zbioru płaszczyzn sieci prostej Bravais'go (sieci krystalicznej).

$$\text{dla każdego } \mathbf{K} \quad \mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (2.9)$$

gdzie h, k, l są wskaźnikami Millera generującymi płaszczyznę sieci prostej Bravais'go.

3. Odległość między płaszczyznami sieci krystalicznej o wskaźnikach Millera h, k, l jest równa

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}(h, k, l)|}. \quad (2.10)$$

4. Objętość komórki sieci odwrotnej

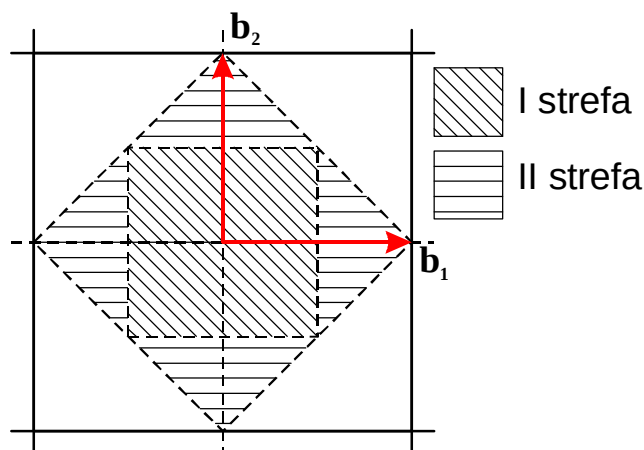
$$V_{\mathbf{K}} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\mathbf{r}}}, \quad (2.11)$$

gdzie $V_{\mathbf{r}}$ jest objętością komórki elementarnej sieci prostej.

5. Sieć prosta (krystaliczna bądź Bravais'go) jest siecią odwrotną do swojej sieci odwrotnej.
6. Komórka elementarna sieci odwrotnej nie musi być prostopadłością (nawet gdy komórki sieci elementarnej są prostokątne).

Definicja 2.3

Pierwszą strefą Brillouina nazywamy komórkę elementarną Wignera-Seitza skonstruowaną dla sieci odwrotnej. **Druga strefa Brillouina** jest obszarem zawartym między brzegiem pierwszej strefy a płaszczyznami połowiącymi odcinki łączące wybrany węzeł sieci odwrotnej z jego następnymi sąsiadami. Analogicznie konstruuje się dalsze strefy.



Rys. 2.1. Dwie pierwsze strefy Brillouina dla sieci kwadratowej.

Grupa punktowa symetrii pierwszej strefy Brillouina oraz grupa symetrii sieci odwrotnej jest taka sama jak grupa symetrii danej sieci krystalograficznej.

Znaczenie I strefy Brillouina

Komórki sieci odwrotnej zbudowane na wektorach bazowych sieci $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ są mało użyteczne. Rozpraszanie fal na kryształach jest blisko związane ze **strefami Brillouina**. Każda fala o wektorze falowym poprowadzonym ze środka pierwszej strefy Brillouina do jej granicy jest źródłem fali ugiętej. Dlatego sieć odwrotną kryształu można wyznaczyć doświadczalnie na podstawie analizy rozpraszania promieni X lub neutronów przez ten kryształ.

Temat 3. Defekty sieci krystalicznej.

Do najważniejszych rodzajów defektów w kryształach należą:

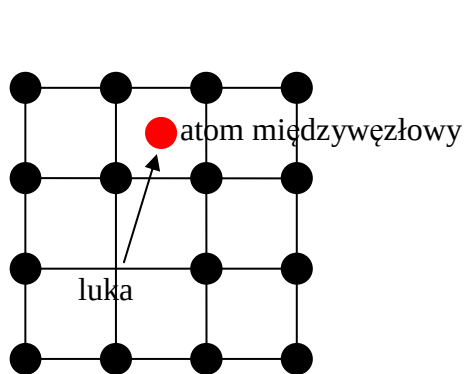
1). **Defekty punktowe**, czyli luki w sieci i atomy międzywęzłowe. Te defekty są najczęściej spowodowane przez domieszki. Dokładność oczyszczania kryształów dochodzi do $10^{-9}\%$. Występowanie tych defektów można przewidzieć nawet dla kryształów idealnie czystych na podstawie warunku równowagi termodynamicznej. Defekty punktowe determinują całkowicie przewodnictwo elektryczne kryształów jonowych i silnie wpływają na ich właściwości optyczne.

2). **Defekty liniowe = dyslokacje**. Z warunku równowagi termodynamicznej wynika znikomo mała liczba defektów tego rodzaju. Dyslokacje pojawiają się jednak często w rzeczywistych kryształach, wpływają na szybkość wzrostu kryształów i powodują obniżenie wytrzymałości kryształów na ścinanie.

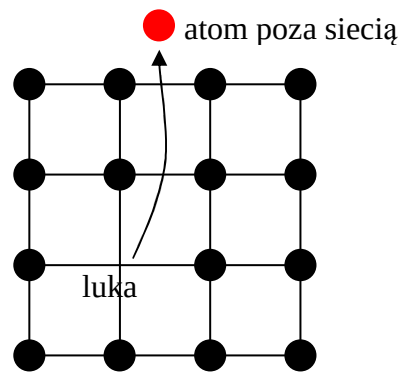
3.1. Defekty punktowe

Defekty punktowe często występujące w sieci, to:

- **defekty Schottky'ego** – wakanse zamiast atomów w węzłach sieci,
- **defekty Frenkla** – wakanse stowarzyszone z atomami międzywęzłowymi.



Rys. 3.1. Powstawanie defektów Frenkla.



Rys. 3.2. Powstawanie defektów Schottky'ego.

Rozważmy monoatomową sieć Bravais'go. Warunkiem równowagi kryształu w stałej temperaturze T i poddanego stałemu ciśnieniu p jest osiągnięcie minimum potencjału termodynamicznego Gibbsa

$$G = U - TS + pV, \quad (3.1)$$

gdzie U jest energią wewnętrzną kryształu, V jego objętością, zaś S entropią. Dla zwykłych wartości ciśnienia (rzędu ciśnienia atmosferycznego) można zaniedbać iloczyn pV , znacznie mniejszy od pozostałych wyrazów w równaniu (3.1), co prowadzi do minimalizacji energii swobodnej kryształu

$$G \approx F = U - TS. \quad (3.2)$$

Dla liczby luk $n \ll N$ można oczekiwać, że energia swobodna będzie zależeć wyłącznie od n , przy braku zależności od sposobu rozmieszczenia luk. W przypadku gdy wszystkie konfiguracje są jednakowo prawdopodobne entropię opisuje formuła Boltzmanna

$$S \approx k_B \ln(g), \quad (3.3)$$

gdzie $k_B = 1,381 \text{ J/K}$ jest stałą Boltzmanna, g jest liczbą sposobów na jakie n luk można rozmieścić w N węzłach sieci

$$g = \frac{N!}{(N-n)!n!}. \quad (3.4)$$

Wykorzystując przybliżenie Sterlinga dla dużych wartości X

$$\ln X! \approx X \ln X - X. \quad (3.5)$$

otrzymujemy

$$\left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_T = k_B \ln \left(\frac{N-n}{n} \right) \approx k_B \ln \left(\frac{N}{n} \right). \quad (3.6)$$

Energię wewnętrzną możemy zapisać w postaci

$$U = U^{\text{równ}} + U^{\text{harm}} \quad (3.7)$$

gdzie $U^{\text{równ}}$ jest energią wewnętrzną dla atomów w położeniach równowagowych, U^{harm} jest energią drgań wokół położenia równowagi (energia fononów). Typowo składnik $U^{\text{harm}} \ll U^{\text{równ}}$ i można uważać, że energia $\mathcal{E}$ potrzebna do usunięcia jednego jonu z sieci jest wielkością niezależną od temperatury równą $\mathcal{E}_0$

$$\mathcal{E} = \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_T \approx \left. \frac{\partial U^{\text{równ}}}{\partial n} \right|_T = \mathcal{E}_0. \quad (3.8)$$

Po podstawieniu równań (3.6) i (3.8) do warunku osiągania ekstremum przez energię swobodną

$$\left. \frac{\partial F}{\partial n} \right|_T = 0 \quad (3.9)$$

otrzymujemy

$$n \approx N \exp \left(\frac{-\mathcal{E}_0}{k_B T} \right). \quad (3.10)$$

Typowo energia $\mathcal{E}_0$ jest rzędu kilku eV, zatem $\mathcal{E}_0 \gg k_B T$.

W powyższych rozważaniach założyliśmy możliwość występowania tylko jednego rodzaju defektu, w postaci luki w węźle sieci Bravais'go. W ogólniejszym przypadku kryształu złożonego z atomów wielu rodzajów występować będą różne rodzaje luk. Ponadto mogą pojawić się dodatkowo atomy w położeniach między węzłowych. Jeżeli poszczególne defekty są od siebie niezależne, to liczba defektów j -tego rodzaju wyniesie

$$n_j \approx N_j \exp \left(\frac{-\mathcal{E}_j}{k_B T} \right), \quad (3.11)$$

gdzie N_j jest liczbą tych węzłów sieci, w których mogą się pojawić defekty j -tego typu.

W przypadku występowania zależności pomiędzy liczbami defektów różnych typów powyższy związek trzeba wyprowadzić inaczej. Defekty Frenkla i Shottky'ego są związane głównie z kryształami jonowymi, dla których musimy uwzględnić warunek neutralności elektrycznej kryształu

$$\sum_j q_j n_j = 0, \quad (3.12)$$

gdzie q_j jest ładunkiem związanym z defektem j -tego typu (np. $q_j = +e$ dla luki w węźle zajmowanym normalnie przez jon ujemny). Zamiast minimalizacji potencjału G posłużymy się teraz metodą mnożników Lagrange'a i będziemy minimalizować wyrażenie

$$G + \lambda \sum_j q_j n_j. \quad (3.13)$$

Wykorzystując przybliżenia analogiczne do tych zastosowanych w wyprowadzeniu wzoru (3.10) otrzymamy teraz

$$n_j \approx N_j \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_j + \lambda q_j}{k_B T}\right), \quad (3.14)$$

gdzie nieznaną jeszcze mnożnik λ znajdziemy wykorzystując warunek (3.12).

Zazwyczaj najniższa energia $\mathcal{E}_j$ dla ładunków o danym znaku leży w odległości wielu jednostek $k_B T$ od następnej najniższej energii dla pozostałych defektów o tym samym znaku. W takiej sytuacji w kryształach będzie dominować tylko jeden typ defektu o ładunku dodatnim i jeden typ defektu o ładunku ujemnym, a ich liczba wyniesie

$$n_+ = N_+ e^{-(\mathcal{E}_+ + \lambda e)/(k_B T)}, \quad (3.15)$$

$$n_- = N_- e^{-(\mathcal{E}_- - \lambda e)/(k_B T)}, \quad (3.16)$$

gdzie $\mathcal{E}_+ = \min_{q_j = +e} (\mathcal{E}_j)$, $\mathcal{E}_- = \min_{q_j = -e} (\mathcal{E}_j)$. Dla wszystkich innych defektów

$$n_j \ll n_+, \text{ dla defektów o ładunkach dodatnich,} \quad (3.17)$$

$$n_j \ll n_-, \text{ dla defektów o ładunkach ujemnych.} \quad (3.18)$$

Pomijając te pozostałe defekty, warunek neutralności elektrycznej z dobrym przybliżeniem można zapisać

$$n_+ = n_- \quad (3.19)$$

Nieznany mnożnik λ można usunąć obliczając iloczyn równań (3.15) i (3.16)

$$n_+ n_- = N_+ N_- e^{-(\mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_-)/(k_B T)}. \quad (3.20)$$

Stąd i z warunku (3.19) otrzymujemy ostatecznie

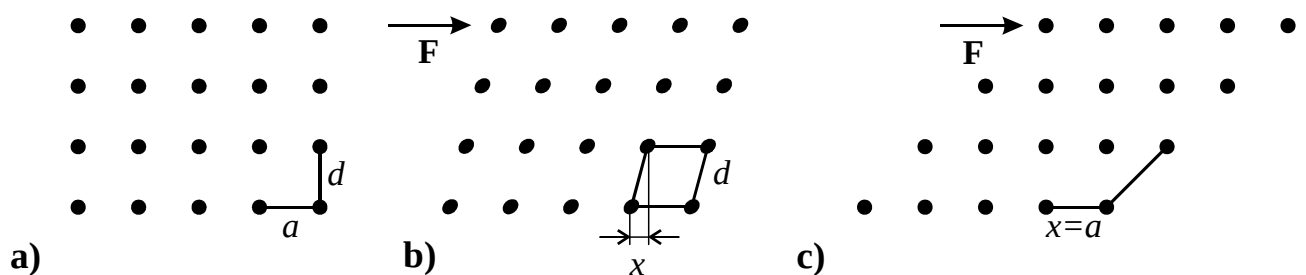
$$\boxed{n_+ = n_- = \sqrt{N_+ N_-} e^{-(\mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_-)/(2k_B T)}}. \quad (3.21)$$

Wniosek:

Warunek neutralności elektrycznej prowadzi do zmniejszenia koncentracji najczęściej spotykanego typu defektów z równoczesnym wzrostem koncentracji najczęściej spotykanych defektów przeciwnego znaku.

3.2. Defekty liniowe = dyslokacje

Rozważmy odkształcenie ścinające idealnej sieci krystalicznej pod wpływem przyłożonej siły. Miarą odkształcenia jest x/d (rys. 3.4b) gdzie x jest przesunięciem płaszczyzny sieciowej równoległe do sąsiedniej płaszczyzny, d jest odległością płaszczyzn.



Rys. 3.4. Kryształ idealny poddawany rosnącemu odkształceniu. (a) kryształ nieodkształcony, (b) kryształ odkształcony, (c) kryształ tak mocno odkształcony, że jego konfiguracja nie różni się od kryształu nieodkształconego [1].

Dla małych wartości siły odkształcającej F możemy oczekiwać liniowej zależności odkształcenia x/a od F . Energia związana z odkształceniem $u(x)$ przypadająca na jednostkę objętości kryształu będzie więc funkcją kwadratową

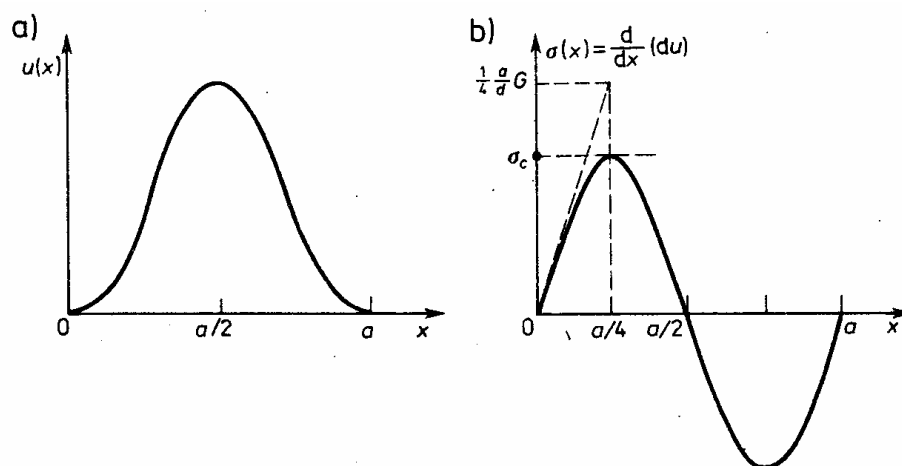
$$u = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{d} \right)^2 G, \quad (3.22)$$

gdzie G jest modułem sprężystości rzędu $10^{10} \div 10^{11} \text{ N/m}^2$.

Dla dużych wartości odkształceń wzór (3.22) przestaje obowiązywać. Energia u nie może rosnąć nieograniczenie ze wzrostem x , bo dla $x = a$ (Rys. 3.4.c) struktura kryształu nie różni się niczym od kryształu nieodkształconego (Rys. 3.4.a). Energia odkształcenia jest zatem funkcją okresową $u(x + a) = u(x)$ i jej maksimum możemy spodziewać się dla $x = a/2$ (Rys. 3.5.a).

Napężenie ścinające jest dane wzorem

$$\sigma = d \frac{du}{dx}. \quad (3.23)$$



Rys. 3.5. (a) energia u towarzysząca odkształceniu ścinającemu x , (b) napężenie ścinające σ w funkcji odkształcenia x [1].

Dla pewnego przemieszczenia x pomiędzy 0 i $a/2$ zależność $u(x)$ musi mieć punkt przegięcia, w którym napężenie σ osiąga maksimum (Rys. 3.5.b). Przyjmijmy, że jest to punkt $x = a/4$ i oszacujmy rząd wartości krytycznego napężenia ścinającego dokonując liniowej ekstrapolacji zależność $\sigma(x)$ wynikającej ze wzorów (3.22) i (3.23)

$$\sigma_c = d \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{x}{d} \right)^2 G \right] \bigg|_{x=a/4} = \frac{1}{4} \frac{a G}{d}. \quad (3.24)$$

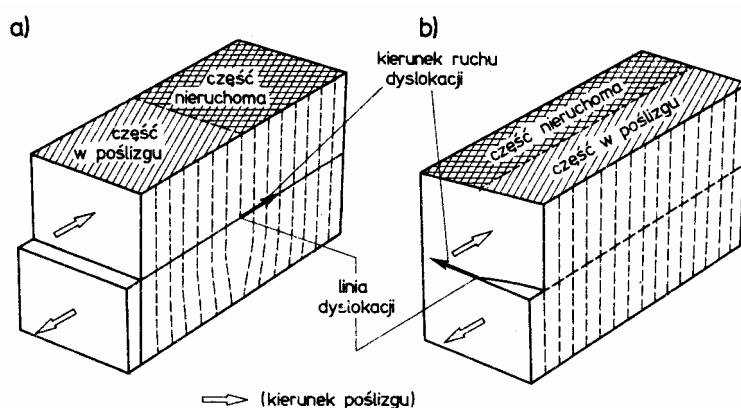
Powyższe zgrubne oszacowanie prowadzi do wartości σ_c rzędu 10^{10} N/m^2 , natomiast wyznaczone doświadczalnie wartości dla próbek monokrystalicznych mogą być aż do 10^4 razy mniejsze! Przyczyną tej niezgodności, jest występowanie w rzeczywistych kryształach dyslokacji o gęstości rzędu od 10^2 do 10^{12} 1/cm^2 . Lokalne napężenie sieci w pobliżu dyslokacji jest tak duże, że przesunięcie dyslokacji wymaga względnie małych dodatkowych naprężeń. Przesunięcie dyslokacji na odległości rzędu rozmiarów kryształu sprowadza się do przesunięcia o stałą sieciową dwóch połówek kryształu.

Wyróżnia się następujące typy dyslokacji:

- a) **dyslokacja krawędziowa** (Rys. 3.6.a) – powstaje po usunięciu z kryształu półpłaszczyzny atomowej,
- d) **dyslokacja śrubowa** (Rys. 3.6.a) – powstaje po przesunięciu części kryształu wzdłuż półpłaszczyzny atomowej.

W ogólnym przypadku miejsca największego zaburzenia sieci mogą układać się w dowolne linie krzywe, w tym również linie zamknięte oraz kończące się na powierzchni kryształu. Podczas jego

hodowli dyslokacje śrubowe kończące się na powierzchni są przyczyną tworzenia się spiral wzrostu prowadzących do znacznego przyspieszenia wzrostu kryształu.



Rys. 3.6. (a) odkształcenie przez poślizg związane z ruchem dyslokacji krawędziowej. **(b)** Poślizg związany z ruchem dyslokacji śrubowej [1].

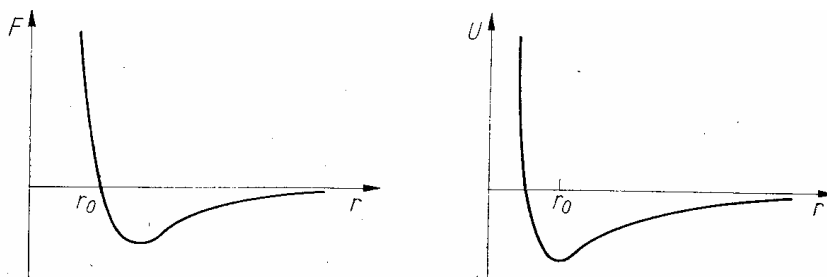
Paradoks

Wytrzymałość na naprężenia próbek krystalicznych niskiej jakości może być bliska wytrzymałości oszacowanej teoretycznie we wzorze (3.24). W miarę poprawiania struktury krystalicznej próbek ich wytrzymałość maleje. Taką zależność wyjaśnia się blokowaniem ruchu dyslokacji przez liczne domieszki, defekty punktowe i inne dyslokacje. W miarę oczyszczania i doskonalenia struktury kryształu ruch dyslokacji napotyka coraz mniej przeszkód. Jeżeli uda się usunąć wszystkie dyslokacje, to znów otrzymujemy materiał twardy.

Temat 4. Wiązania krystaliczne. Wiązanie van der Waalsa.

4.1. Klasyfikacja wiązań

Siły międzyatomowe dla małych odległości są odpychające a dla dużych odległości przyciągające. Równowaga między tymi siłami następuje dla odległości międzyatomowych rzędu 10^{-10} m. Stanowi równowagi odpowiada minimum energii potencjalnej U .



Rys. 4.1. Typowa zależność siły F działającej między atomami oraz związanej z nią energii potencjalnej U od ich wzajemnej odległości r [3].

Definicja 4.1

Energia wiązania – minimalna energia konieczna do rozdzielenia cząsteczki (kryształu) na nieskończenie odległe atomy (czasami na mniejsze cząsteczki).

Odpychanie pomiędzy atomami jest konsekwencją nakładania się funkcji falowych elektronów z różnych atomów. Z powodu obowiązywania zakazu Pauliego pierwotne poziomy energetyczne elektronów w oddziaływujących atomach ulegają zwiększeniu, co jest równoważne pojawieniu się sił odpychających. Siły odpychające bardzo szybko zwiększają się przy zbliżaniu atomów. W związku z tym w wielu zagadnieniach fizyki statystycznej używa się *modelu sztywnych kul*, które są przybliżeniem rzeczywistych atomów. W tym modelu jedynym parametrem związanym z odpychaniem jest promień kul.

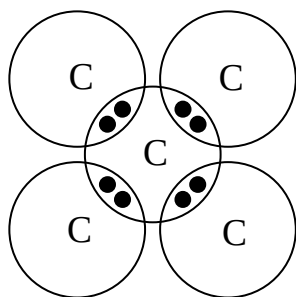
Wiązania dzielimy ze względu na rodzaj sił przyciągających. Wszystkie siły przyciągające między atomami mają głównie charakter elektrostatyczny, natomiast oddziaływania magnetyczne mają znikome znaczenie.

W zależności od sposobu nakładania się elektronowych funkcji falowych rozróżnia się pięć typów wiązań:

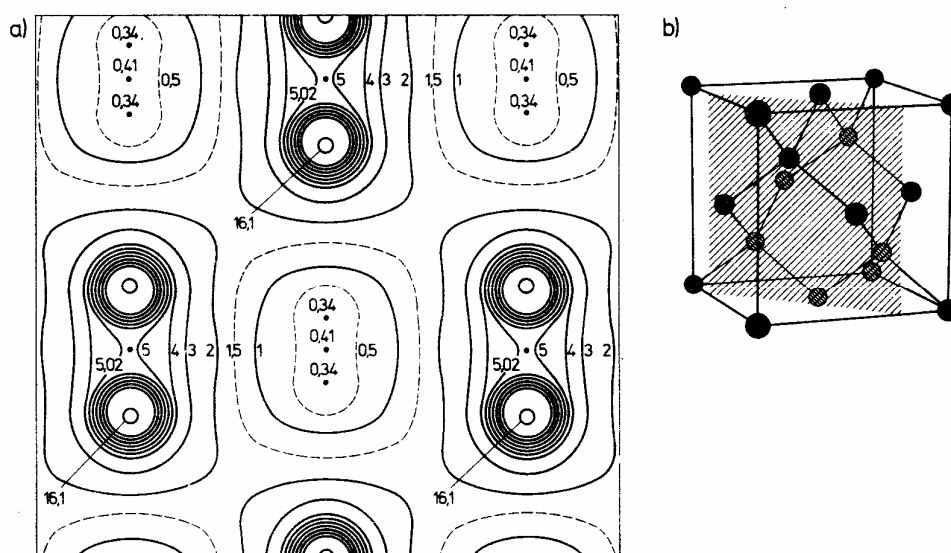
- 1) wiązania kowalencyjne,
- 2) wiązania jonowe,
- 3) wiązania metaliczne,
- 4) wiązania Van der Waalsa (kryształy o takim wiązaniu nazywamy kryształami Van der Waalsa lub molekularnymi),
- 5) wiązania wodorowe.

Kryształy można podzielić ze względu na typ dominującego wiązania:

1). **Kryształy kowalencyjne**, w których gęstość elektronowa w przestrzeni międzywęzłowej jest znaczna, jednakże uprzywilejowane są wybrane kierunki, co w języku chemii nazywane jest „wiązaniem”. Przykładem kryształu kowalencyjnego jest diament (rys. 4.1 i 4.2) – dielektryk z przerwą energetyczną o szerokości 5,5 eV. Wiązania kowalencyjne dominują także w kryształach krzemu i germanu.

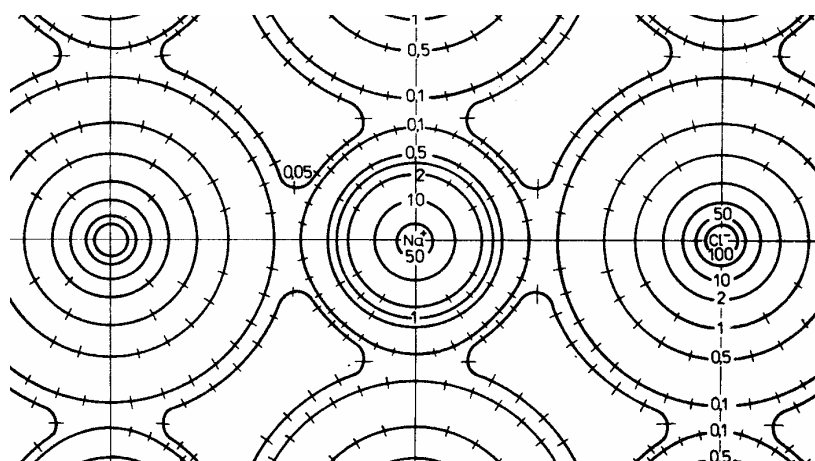


Rys. 4.1. Poglądowa struktura wiązań w diamencie. Każdy z atomów oddaje do wiązania jeden elektron. Analogiczne wiązania tworzy german i krzem.



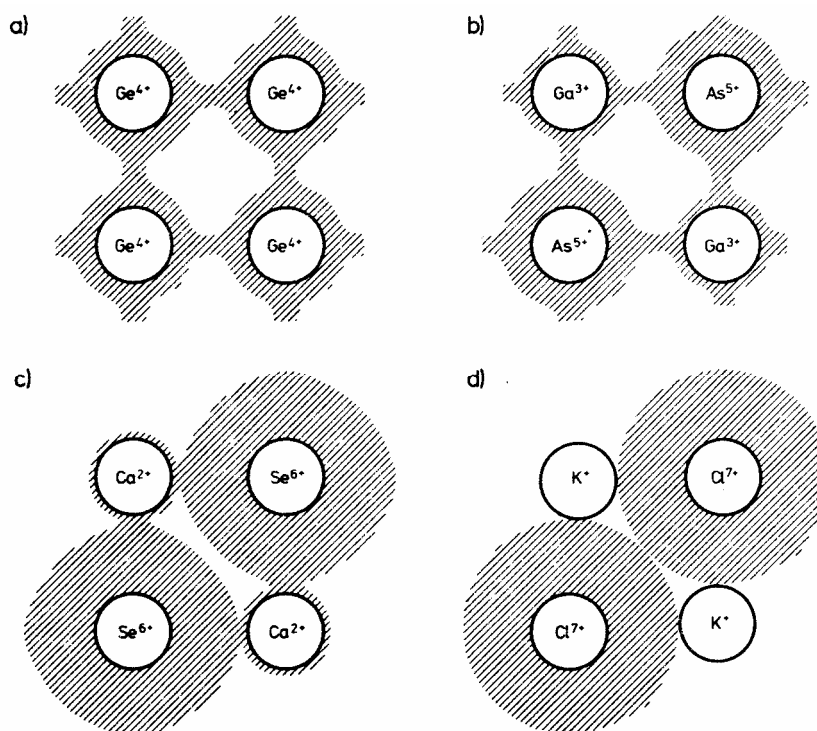
Rys. 4.2. Rozkład elektronowej gęstości ładunku na przekroju płaskim diamentu. **(a)** punkty o stałej gęstości ładunku [elektrony/ $\text{\AA}^3$], **(b)** położenie płaszczyzny przekroju przez umowną komórkę sześcienną [1].

2). **Kryształy jonowe** tworzą się dla związków pierwiastków silnie elektrododatnich (głównie I grupa układu okresowego: Li, Na, K, Rb, Cs) z pierwiastkami silnie elektroujemnymi (głównie VII grupa: F, Cl, Br, J). Kryształy jonowe zbudowane są z jonów, np. Na^+ i Cl^- , w których rozkład elektronów jest słabo zaburzony w porównaniu do rozkładu w jonach swobodnych (rys. 4.3). Siły elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy jonami decydują o właściwościach tych kryształów. Prawie wszystkie kryształy jonowe krystalizują w strukturze NaCl. Wyjątkiem są np. CsCl, CsBr, CsJ.



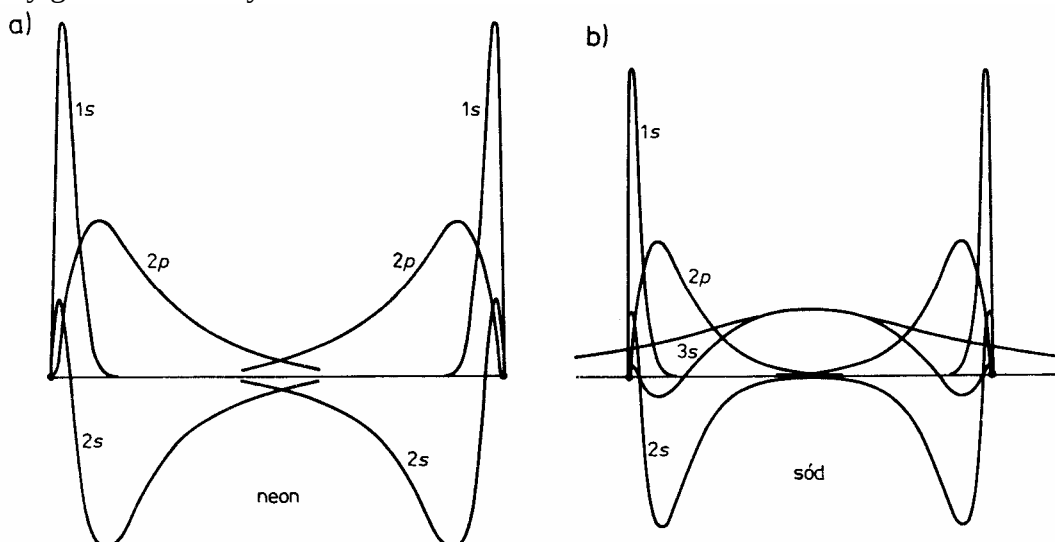
Rys. 4.3. Elektronowa gęstość ładunku [elektrony/ $\text{\AA}^3$] w zawierającej oba rodzaje jonów płaszczyźnie NaCl wyznaczona na podstawie danych o dyfrakcji promieni rentgenowskich. Małe odcinki prostopadłe do linii stałej gęstości ilustrują granice błędu statystycznego [1].

Oprócz kryształów o jednoznacznych właściwościach kowalencyjnych (C, Si, Ge) albo jonowych (NaCl, KCl) istnieje szereg materiałów o cechach mieszanych (rys. 4.4).



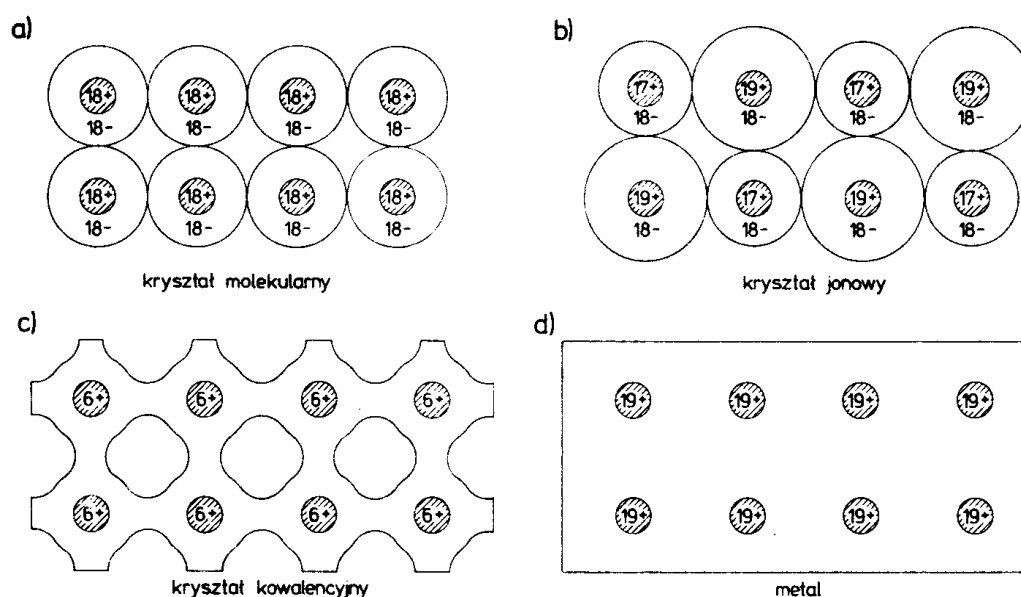
Rys. 4.4. Uproszczony obraz ciągłego przejścia od idealnych kryształów kowalencyjnych do idealnych kryształów jonowych [1].

3). W **metalach** dochodzi do silnego nakładania się elektronowych funkcji falowych sąsiednich jonów (rys. 4.5.b). Elektrony wiązania poruszają się swobodnie w całym kryształcie i tworzą jednorodny gaz elektronowy.



Rys. 4.5. Radialna funkcja falowa $\Gamma\phi(r)$ dla **(a)** neonu $[1s^2 2s^2 2p^6]$, który tworzy kryształy molekularne i **(b)** metalicznego sodu $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^1]$. Funkcje falowe wykreślono wokół dwóch najbliższych sąsiadów w ciele stałym [1].

Rozkłady gęstości ładunku charakterystyczne dla czterech podstawowych grup kryształów przedstawiono na rys. 4.3.



Rys. 4.6. Uproszczony rozkład ładunku w podstawowych typach ciał stałych. Zakreskowane krążki oznaczają dodatnio naładowane jadra, a pozostałe zaznaczone obszary odpowiadają znacznej gęstości elektronów [1].

Tabela 4.1. Klasyfikacja ciał stałych ze względu na typ wiązania.

Rodzaj ciała stałego	Energia wiązania [kcal/mol]*	przewodnictwo elektryczne	właściwości magnetyczne	właściwości optyczne	struktura krystaliczna
kryształy jonowe LiF NaCl CaF ₂	150 – 400 216 153 401	Brak przewodnictwa elektronowego, słaby prąd jonowy	diamagnetyki	Silna absorpcja w podczerwieni i nadfiolecie. Fotoprzewodnictwo.	FCC, BCC
kowalencyjne diament Ge Si	80 – 300 170 85 273	Półprzewodniki. Przewodnictwo zależy od koncentracji domieszek.	diamagnetyki	Absorpcja i fotoprzewodnictwo w podczerwieni.	Określona przez wartościowość
metale Na Fe W Cu	20 – 200 25,9 94 210 81,0	Silne przewodnictwo elektronowe	para- lub diamagnetyki	Odbijają promieniowanie widzialne i w bliskiej podczerwieni.	FCC, HCP
kryształy molekularne (van der Waalsa) Ar H ₂ J ₂ CH ₄	1 – 20 1,77 2,44 18,9 2,40	Bardzo dobre izolatory	na ogół diamagnetyki	Zależne od właściwości molekuł	różna

* 1 kcal = 4186,8 J

4.2. Wiązanie van der Waalsa

Wiązanie van der Waalsa to dodatkowy typ wiązania, które występuje zawsze. Energia wiązania jest zwykle rzędu 0,1 eV. Wiązanie to jest znaczące tylko w **kryształach molekularnych**, w których inne typy wiązań nie są możliwe:

- Kryształy gazów szlachetnych (z wyjątkiem helu, który nie została się nawet w najniższych osiągniętych temperaturach), w których atomy mają zamknięte powłoki elektronowe. W kryształach molekularnych elektrony pozostają dobrze zlokalizowane w pobliżu swych jonów macierzystych (np. w neonie - rys. 4.5.a), jedynie znikoma część gęstości elektronowej przypada na obszar międzywęzłowy. Mają one zwykle strukturę sieci kubicznej centrowanej powierzchniowo. Energia wiązania atomów w takich kryształach $\sim R^{-6}$.
- Kryształy utworzone z neutralnych cząstek, np. z antracenu, etylenu, naftalenu, molekuł H_2 i N_2 .

Zwykle wyróżnia się trzy rodzaje sił Van der Waalsa: orientacyjne, indukcyjne i dyspersyjne. Niekiedy przez siły Van der Waalsa rozumie się tylko te ostatnie.

Siły orientacyjne – występują tylko w tych substancjach, których cząsteczki mają trwałe momenty dipolowe. W wyniku skomplikowanych obliczeń można otrzymać uśrednioną energię takich oddziaływań między cząsteczkami o momentach dipolowych p_1 i p_2 w odległości R dla temperatur na tyle dużych, że $U_{or} \ll k_B T$

$$\langle U_{or} \rangle = -\frac{1}{6\pi\epsilon_0} \frac{p_1^2 p_2^2}{k_B T R^6}. \quad (4.1)$$

Siły indukcyjne polegają na oddziaływaniu trwałych dipoli cząsteczek z dipolami indukowanymi przez nie w innych cząsteczkach. Energia oddziaływania dwóch takich dipoli

$$U_{ind} = -\mathbf{p}_{ind} \mathbf{E}, \quad (4.2)$$

gdzie $\mathbf{p}_{ind} = \alpha \mathbf{E}$ jest wektorem momentu indukowanego przez pole elektryczne $\mathbf{E}$ pochodzące od dipola trwałego. Ponieważ pole to jest odwrotnie proporcjonalne do R^3 więc

$$\langle U_{ind} \rangle \sim -\frac{p^2}{R^6}. \quad (4.3)$$

Siły indukcyjne nie wykazują zależności od temperatury.

Siły dyspersyjne wynikają z oddziaływania między chwilowymi momentami dipolowymi atomów i cząstek. Średni moment dipolowy takich składników może być równy zero, wystarczają fluktuacje. Moment dipolowy p_1 wynikający z chwilowej fluktuacji ładunku powoduje w odległości R powstanie pola o natężeniu

$$E = p_1/R^3. \quad (4.4)$$

Drugi sąsiedni atom o polaryzowalności α zostaje przez to pole spolaryzowany, a jego indukowany moment dipolowy

$$p_2 = \alpha p_1/R^3. \quad (4.5)$$

W wyniku oddziaływania dwóch chwilowych dipoli ustawiczne zmiany ich kierunków mogą odbywać się w sposób skoordynowany, co prowadzi do pojawienia się trwałej siły przyciągającej. Energia związana z tą siłą

$$\langle U_{dysp} \rangle = -\frac{p_1 p_2}{R^3} = -\frac{2\alpha p_1^2}{R^6}. \quad (4.6)$$

Całkowity potencjał wszystkich oddziaływań odpychających i przyciągających dwóch atomów w kryształ molekularnym można zapisać w postaci:

$$u(R) = -\frac{A}{R^6} + \frac{B}{R^{12}}, \quad (4.7)$$

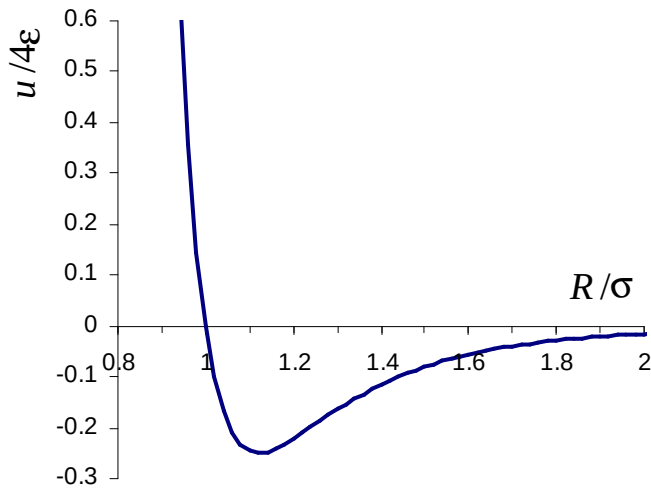
gdzie A i B są pewnymi stałymi, R – odległość między atomami. Potencjał ten często zapisuje się w innej wygodniejszej postaci, zwanej **potencjałem Lennarda-Jonesa** (także **Rys. 4.1**)

$$u(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]. \quad (4.8)$$

Dla tak wybranego potencjału udaje się dobrze opisać właściwości termodynamiczne neonu, argonu, kryptonu i ksenonu, dobierając odpowiednio parametry ϵ oraz σ (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Eksperymentalne wartości parametrów potencjału Lennarda-Jonesa [1]. Stałą σ wyrażono względem odległości równowagowej R_0 między najbliższymi sąsiadami.

	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ [eV]	0,0031	0,0104	0,0140	0,0200
σ [Å]	2,74	3,40	3,65	3,98



Rys. 4.7. Potencjał Lennarda-Jonesa dany wzorem (4.8).

Energia całkowita wiązania kryształu molekularnego (przy pominięciu energii kinetycznej)

$$U_{\text{calk}} = \frac{1}{2} N 4\epsilon \sum_j \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.9)$$

gdzie N jest liczbą atomów w kryształ, sumowanie przebiega po niezerowych wektorach R_{ij} od ustalonego i -tego atomu do wszystkich pozostałych j -tych atomów w sieci, zaś $\frac{1}{2}$ zapobiega podwójnemu liczeniu energii oddziaływania jednej pary atomów. Wyrażmy odległość R_{ij} jako iloczyn bezwymiarowej liczby całkowitej p_{ij} i odległości R między najbliższymi sąsiadami w sieci

$$R_{ij} = p_{ij} \cdot R. \quad (4.10)$$

Energię daną wzorem (4.9) można teraz zapisać

$$U_{\text{calk}} = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (4.11)$$

gdzie wielkości A_{12} i A_6

$$A_{12} = \sum_j p_{ij}^{-12}, \quad A_6 = \sum_j p_{ij}^{-6} \quad (4.12)$$

zależą wyłącznie od struktury kryształu. W szczególności dla struktury FCC

$$A_{12} \approx 12,131, \quad A_6 \approx 14,454. \quad (4.13)$$

Gęstość zestalonych gazów szlachetnych w stanie równowagi

W stanie równowagi

$$\frac{dU_{\text{calk}}}{dR} = 0. \quad (4.14)$$

Stąd i ze wzoru (4.11) otrzymujemy

$$\frac{R_0}{\sigma} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \approx 1,09 \text{ (dla sieci FCC)}. \quad (4.15)$$

Wynik ten pozostaje w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi (tabela 4.3).

Tabela 4.3. Eksperymentalne wartości ilorazu R_0/σ dla gazów szlachetnych krystalizujących w sieci FCC.

	Ne	Ar	Kr	Xe
R_0/σ	1,14	1,10	1,10	1,09

Energia kohezji

Podstawiając wartości R_0 dane wzorem (4.15) do (4.11) otrzymujemy równowagową energię jednego wiązania

$$u_0 = \frac{U_{\text{calk}}}{N} \Big|_{R=R_0} = -\frac{\epsilon A_6^2}{2A_{12}} \approx -8,6\epsilon \text{ (dla sieci FCC)}. \quad (4.16)$$

Ta teoretyczna wartość najlepiej zgadza się z danymi eksperymentalnymi dla atomów o największych masach atomowych. Uwzględnienie energii drgań zerowych powoduje obniżenie energii kohezji względem wartości danej wzorem (4.16).

Równowagowy moduł ściśliwości zestalonych gazów szlachetnych

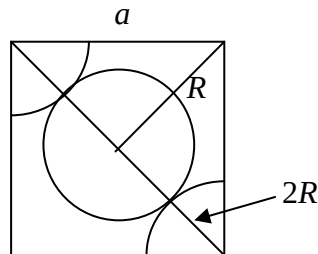
Moduł ściśliwości B jest zdefiniowany wzorem

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (4.17)$$

Dla $T = 0$ ciśnienie określone jest związkiem $p = -\partial U/\partial V$, gdzie U jest energią całkowitą, stąd

$$B = v \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right). \quad (4.18)$$

gdzie $u = U/N$ oraz $v = V/N$ są odpowiednio energią całkowitą i objętością przypadającą na jedną cząstkę w kryształach.



Rys. 4.8. Przekrój przez komórkę sieci FCC.

Dla sieci FCC $a = \sqrt{2} R$, $v = a^3/4$, stąd

$$v = \frac{R^3}{\sqrt{2}} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial v} = \frac{\sqrt{2}}{3R^2} \frac{\partial}{\partial R}. \quad (4.19)$$

i moduł sztywności (4.18) można zapisać w postaci

$$B = \frac{R^3}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{2}}{3R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{\sqrt{2}}{3R^2} \frac{\partial u}{\partial R} \right) = \frac{\sqrt{2}}{9} R \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial u}{\partial R} \right). \quad (4.20)$$

Dla odległości równowagowej R_0 energia u osiąga minimum a jej pochodna $\partial u / \partial R = 0$. Dzięki temu wyrażenie (4.20) sprowadza się do postaci

$$B_0 = \frac{\sqrt{2}}{9R_0} \frac{\partial^2 u}{\partial R^2} \bigg|_{R=R_0}. \quad (4.21)$$

Z potencjału Lennarda-Jonesa (4.11)

$$\frac{\partial u}{\partial R} \bigg|_{R=R_0} = 2\varepsilon \left(-A_{12} \frac{12\sigma^{12}}{R_0^{13}} + A_6 \frac{6\sigma^6}{R_0^7} \right) = 0 \Rightarrow 2 \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^6 = \frac{A_6}{A_{12}}, \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial R^2} \bigg|_{R=R_0} = 2\varepsilon \left(A_{12} \frac{156\sigma^{12}}{R_0^{14}} - A_6 \frac{42\sigma^6}{R_0^8} \right). \quad (4.23)$$

i po podstawieniu wzoru (4.22) do (4.23) otrzymujemy

$$\frac{\partial^2 u}{\partial R^2} \bigg|_{R=R_0} = 2\varepsilon 72 A_{12} \frac{\sigma^{12}}{R_0^{14}} \quad (4.24)$$

$$B_0 = \frac{\sqrt{2}}{9R_0} \frac{\partial^2 u}{\partial R^2} = \frac{4\varepsilon}{\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{5/2} \approx \frac{75\varepsilon}{\sigma^3}. \quad (4.25)$$

Zgodność teoretycznej i eksperymentalnej wartości modułu ściśliwości B_0 poprawia się ze wzrostem masy atomowej (Tabela 4.4). Różnice tych wartości spowodowane są głównie zaniedbaniem energii drgań zerowych w modelu teoretycznym.

Tabela 4.4. Eksperymentalne i teoretyczne wartości modułu ściśliwości zestalonych gazów szlachetnych pod zerowym ciśnieniem [1].

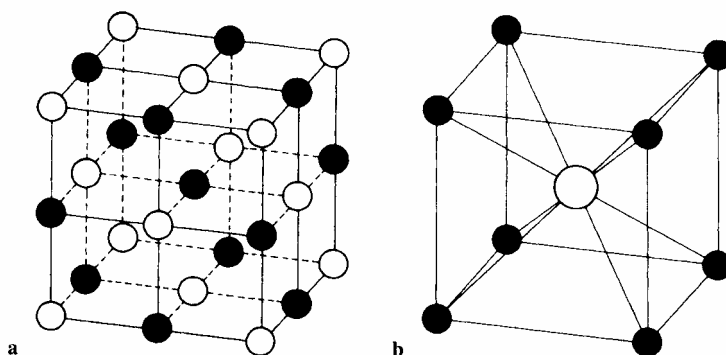
	Ne	Ar	Kr	Xe
B_0 (eksperyment.) [10^9 N/m ²]	1,1	2,7	3,5	3,6
$B_0 = 75\varepsilon/\sigma^3$ (teoret.) [10^9 N/m ²]	1,81	3,18	3,46	3,81

Temat 5. Kryształy jonowe. Stała Madelunga.

5.1. Model kryształu jonowego

W najprostszym modelu kryształu jonowego jony traktuje się jako wzajemnie nieprzenikalne, naładowane sztywne kule (patrz rys. 4.3, 4.4 i 4.4 w Temacie 4). Kryształ jest utrzymywany w całości dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym. Ten model najlepiej sprawdza się w przypadku halogenków metali alkalicznych, czyli związków pierwiastków z grup I-VII. Jonem dodatnim jest tu Li^+ , Na^+ , K^+ lub Cs^+ , a jonom ujemnym F^- , Cl^- , Br^- lub I^- . Większość odpowiednich związków tworzy kryształy o strukturze chlorku sodu (rys. 5.1.a), z wyjątkiem związków CsCl , CsBr i CsI , które mają strukturę chlorku cezu (rys. 5.1.b).

W kryształach jonowych elektrony nie mogą poruszać się swobodnie pomiędzy jonami, dlatego takie kryształy nie przewodzą prądu. Tylko w wysokich temperaturach mogą przemieszczać się jony, co prowadzi do przewodnictwa jonowego.



Rys. 5.1. Dwie struktury typowe dla wiązania jonowego w ciałach stałych: **(a)** struktura NaCl; **(b)** struktura CsCl [4].

Jony tworzące kryształy jonowe mają zamknięte powłoki elektronowe, np. w kryształ LiF:

atom Li: $1s^2 2s^1$, atom F: $1s^2 2s^2 2p^5$,
jon Li^+ : $1s^2$, jon F^- : $1s^2 2s^2 2p^6$.

Definicja 5.1

Energia jonizacji I – energia, którą trzeba dostarczyć, aby usunąć elektron z neutralnego atomu.

Definicja 5.2

Powinowactwo elektronowe A – energia, którą jest uzyskiwana, gdy dodatkowy elektron zostaje związany przez neutralny atom.

Wiązanie jonowe tworzy się wówczas, gdy pierwiastek o stosunkowo małej energii jonizacji łączy się z pierwiastkiem o dużym powinowactwie elektronowym i dochodzi do przeniesienia elektronu.

Przykład 5.1 [4]

Rozważmy chlorek sodu NaCl. Energia jonizacji atomu sodu wynosi 5,14 eV, powinowactwo elektronowe atomu chloru 3,71 eV, czyli przeniesienie elektronu z atomu sodu do atomu chloru wymaga dostarczenia energii 1,43 eV. Przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy tak otrzymanymi jonami prowadzi jednak do zysku energii 4,51 eV, zatem całkowity zysk energii wynosi $4,51 - 1,43 = 3,08$ eV.

Wiązania kowalencyjne i jonowe to dwa skrajne przypadki. Na ogół wiązanie ma charakter pośredni. Miarą jonowości wiązania jest różnica elektroujemności dwóch atomów (Tabela 5.1). Przy wiązaniu dwóch atomów, ten o większej elektroujemności staje się anionem.

Definicja 5.3

Elektroujemnością pierwiastka nazywamy wielkość (wg. Millikana):

$$X = 0,184 (I + A), \quad (5.1)$$

gdzie I jest energią jonizacji, zaś A jest powinowactwem elektronowym.

Tabela 5.1. Przykładowe wartości elektroujemności [4] wyrażone w [eV].

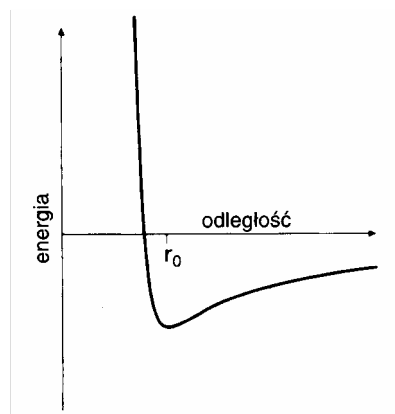
F	O	Cl	C	Si	Na	K
4,0	3,5	3,0	2,5	1,8	0,9	0,8

5.2. Energia Madelunga

W kryształach jonowych oddziaływania kulombowskie pomiędzy jonami dają główny wkład do energii wiązania. Ponieważ siły odpychające są krótkozasięgowe, więc ich energia jest znacznie mniejsza od u^{kul} . W halogenkach metali alkalicznych energia kulombowska, zwana energią Madelunga, stanowi około 90% energii całkowitej. Całkowita energia potencjalna oddziaływania pomiędzy dwoma jonami i oraz j znajdującymi się w odległości r_{ij} dana jest wzorem

$$u_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}, \quad (5.2)$$

gdzie wyraz pierwszy opisuje wkład przyciągania kulombowskiego, zaś drugi człon opisuje odpychanie między dwoma chmurami elektronowymi (podczas zbliżania jonów zakaz Pauliego powoduje zajmowanie przez elektrony stanów o wyższych energiach). W dokładniejszych rachunkach należy uwzględnić także oddziaływania dipolowe, malejące jak $1/r^6$ (pominięte w tym wykładzie). Parametry B i n są dopasowywane na podstawie danych doświadczalnych. Dla gazów szlachetnych zakładaliśmy $n = 12$, natomiast dla halogenków metali alkalicznych nie ma już powodu, by wartość była taka sama i typowo n zawiera się w granicach od 6 do 10. Wartość tę można wyznaczyć na podstawie pomiarów modułu ściśliwości (omówione dalej). Wartość doświadczalna dla NaCl wynosi $n = 7,77$ [1] albo według innego źródła 9,4 [3].



Rys. 5.2. Energia potencjalna jako funkcja odległości między dwoma jonami [4].

Całkowita energia potencjalna w punkcie gdzie znajduje się i -ty jon, związana z oddziaływaniem ze wszystkimi pozostałymi jonami j , jest określona sumą

$$u_i = \sum_{j \neq i} u_{ij}. \quad (5.3)$$

Jeśli R jest odległością między najbliższymi sąsiadami, to można zapisać:

$$r_{ij} = R p_{ij}. \quad (5.4)$$

gdzie p_{ij} zależy o danej struktury krystalicznej. Jeśli kryształ zawiera N par jonów, to całkowita energia potencjalna wynosi:

$$U = Nu_i = N \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{R^n} \sum_{j \neq i} \frac{1}{p_{ij}^n} \right). \quad (5.5)$$

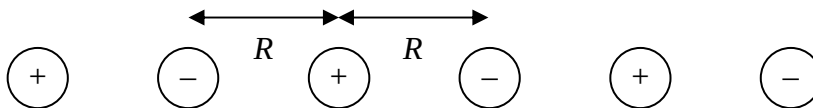
Definicja 5.4

Dla każdej możliwej struktury sieci istnieje charakterystyczna wielkość α zwana **stałą Madelunga**:

$$\alpha = \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}}. \quad (5.6)$$

1). Kryształ jednowymiarowy.

Rozważmy jonowy kryształ jednowymiarowy o stałej odległości R między każdymi najbliższymi sąsiadami (rys. 5.3).



Rys. 5.3. Model jednowymiarowego kryształu jonowego.

W tym najprostszym przypadku stała Madelunga

$$\alpha = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n}, \quad (5.7)$$

gdzie 2 przed sumą jest liczbą najbliższych sąsiadów. Porównując ten szereg z rozwinięciem

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots \quad (5.8)$$

widzimy, że szeregowi ze wzoru (5.7) odpowiada $x = 1$, zatem dla sieci jednowymiarowej

$$\alpha = 2 \ln 2 \approx 1,386. \quad (5.9)$$

2). Kryształ trójwymiarowy.

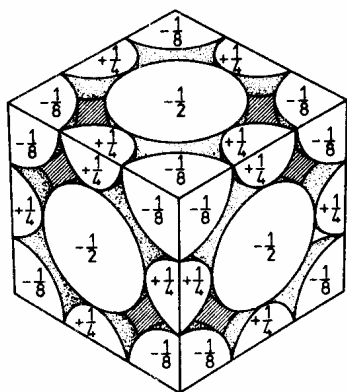
Rozpatrzmy strukturę NaCl (rys. 5.1.a) w której:

- liczba najbliższych sąsiadów w odległości r wynosi 6,
- liczba następnych najbliższych sąsiadów w odległości $\sqrt{2} r$ wynosi 12,
- liczba kolejnych najbliższych sąsiadów w odległości $\sqrt{3} r$ wynosi 8,
- ...

Stąd i ze wzoru (5.6)

$$a = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \quad (5.10)$$

Szereg (5.10) jest słabo zbieżny! W obliczeniach **metodą Evjena** problemu tego można uniknąć przez stosowanie specjalnego sposobu sumowania energii po elektrycznie obojętnych komórkach, w których rozkład ładunku ma symetrię regularną (rys. 5.4). Energia całej sieci jest wtedy sumą energii wewnętrznej komórki oraz energii oddziaływania między komórkami, która jest odwrotnie proporcjonalna do R^5 .



Rys. 5.4. Sposób podziału struktury NaCl na neutralne elektryczne komórki. Każda komórka zawiera cztery jednostki ładunku dodatniego, z których jedna leży w całości w środku komórki, a na pozostałe składa się 12 ćwiartek po 1/4 jednostki. Cztery jednostki ładunki ujemnego są rozdzielone na 6 połówek i osiem ładunków po 1/8 jednostki [1].

W tym wykładzie pominiemy szczegóły obliczeń i podamy końcowe rezultaty obliczeń:

struktura chlorku sodu NaCl $\alpha = 1,747565$,

struktura chlorku cezu CsCl $\alpha = 1,762675$,

struktura blendy cynkowej ZnS $\alpha = 1,6381$.

Energia potencjalna kryształu jest równa sumie energii poszczególnych jonów

$$U = Nu_i = N \left(\frac{b}{R^n} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right), \quad (5.11)$$

gdzie N jest liczbą par jonów, α jest stałą Madelunga, zaś

$$b = B \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{1}{p_{ij}^n}. \quad (5.12)$$

Dla $T = 0$ K energia swobodna F pokrywa się z energią wewnętrzną U . Dla niskich temperatur stan równowagi przy $R = R_0$ można więc zapisać w przybliżeniu

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R=R_0} \approx 0. \quad (5.13)$$

Ze wzorów (5.11) i (5.13) wynika, że

$$b = \frac{\alpha e^2 R_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}, \quad (5.14)$$

i po podstawieniu do wzoru (5.11) mamy następującą wartość minimalnej energii wewnętrznej układu

$$U_0 = -\frac{\alpha e^2 N}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (5.15)$$

Ponieważ $n > 1$, więc $U_0 < 0$.

5.3. Współczynnik ściśliwości kryształów jonowych

Wartość n we wzorze (5.15) można określić z pomiaru współczynnika ściśliwości k , zdefiniowanego jako względna zmiana objętości przy jednostkowej zmianie ciśnienia

$$k = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}. \quad (5.16)$$

W temperaturze zera bezwzględnego zmiana energii wewnętrznej jest równa pracy objętościowej, czyli $dU = -p dV$, zatem

$$\frac{1}{k} = V \frac{d^2 U}{dV^2}. \quad (5.17)$$

Odwrótność ($1/k$) jest modułem ściśliwości objętościowej o jednostce [Pa].

Przykład 5.2

Dla sieci NaCl objętość kryształu $V = 2NR^3$, gdzie N jest liczbą par jonów. Stąd wynika, że

$$R = \left(\frac{V}{2N} \right)^{1/3}. \quad (5.18)$$

Wykorzystując związek (5.18) można wykazać, że

$$\frac{d^2 U}{dV^2} = \frac{1}{36N^2 R^4} \frac{d^2 U}{dR^2}, \quad (5.19)$$

gdzie pochodną ($d^2 U/dR^2$) znajdziemy ze wzoru (5.11) dla stanu równowagi $R = R_0$ z wykorzystaniem także (5.14). Po podstawieniu pochodnej do wzoru (5.17) i wykonaniu uproszczeń otrzymujemy (pełne wyprowadzenie jest wykonywane na ćwiczeniach)

$$\frac{1}{k} = \frac{\alpha e^2 (n-1)}{72\pi\epsilon_0 R_0^4}. \quad (5.20)$$

Wyznaczony doświadczalnie współczynnik ściśliwości NaCl wynosi $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{N}$, co daje wartość $n = 9,4$ [3].

Uwaga

Oprócz energii potencjalnej zapisanej w postaci potęgowej, jak we wzorze (5.2), stosuje się także **potencjał Borna-Mayera**

$$u_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right), \quad (5.21)$$

gdzie λ oraz ρ są parametrami empirycznymi. Wykorzystując ten potencjał można wyprowadzić analogiczne zależności (np. w [2]) do tych przedstawionych powyżej dla potencjału potęgowego.

5.4. Promienie jonowe

Kryształy jonowe tworzą:

- halogenki metali alkalicznych, tzn. związki pierwiastków z grup I-VII układu okresowego,
- związki typu II-VI,
- związki typu III-V (jonowo-kowalencyjne)

1). Halogenki metali alkalicznych (kryształy jonowe typu I-VII)

Większość kryształów jonowych typu I-VII krystalizuje w strukturze NaCl, niektóre w strukturze CsCl (rys. 5.1). Odległość d środków dwóch sąsiednich jonów o różnych znakach wyrażona w długości krawędzi a umownej komórki sześcienniej zależy od struktury kryształu jonowego:

$$\begin{aligned} d &= a/2, & \text{dla struktury NaCl,} \\ d &= a\sqrt{3}/2, & \text{dla struktury CsCl.} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Jeżeli jony opiszemy jako nieściśliwe i nieprzenikliwe kule, to można się spodziewać, że suma promieni anionów i kationów $r^- + r^+ \approx d$. Związek ten test z dobrym przybliżeniem spełniony dla większości kryształów jonowych typu I-VII (Tabela 5.2).

W kryształach LiCl, LiBr i LiI (struktura NaCl) jony różnoimienne znacznie różnią się swoimi promieniami i nie mogą się stykać (Tabela 5.3). W takiej sytuacji należy rozważyć odległość d

pomiedzy większymi jonami jednoimiennymi oraz ich promień $r^>$. Równanie wynikające z modelu sztywnych kul $d = \sqrt{2} r^>$ pozostaje w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi z Tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Wartości promieni jonowych dla halogenków metali alkalicznych [1].

		Li ⁺ (0,60)	Na ⁺ (0,95)	K ⁺ (1,33)	Rb ⁺ (1,48)	Cs ⁺ (1,69)
F ⁻ (1,36)	d	2,01	2,31	2,67	2,82	3,00
	$r^- + r^+$	1,96	2,31	2,69	2,84	3,05
	$r^> / r^<$	2,27	1,43	1,02	1,09	1,24
Cl ⁻ (1,81)	d	2,57	2,82	3,15	3,29	3,57
	$r^- + r^+$	2,41	2,76	3,14	3,29	3,50
	$r^> / r^<$	3,02 [2,56]	1,91	1,36	1,22	1,07
Br ⁻ (1,95)	d	2,75	2,99	3,30	3,43	3,71
	$r^- + r^+$	2,55	2,90	3,28	3,43	3,64
	$r^> / r^<$	3,25 [2,76]	2,05	1,47	1,32	1,15
I ⁻ (2,16)	d	3,00	3,24	3,53	3,67	3,95
	$r^- + r^+$	2,76	3,11	3,49	3,64	3,85
	$r^> / r^<$	3,60 [3,05]	2,27	1,62	1,46	1,28

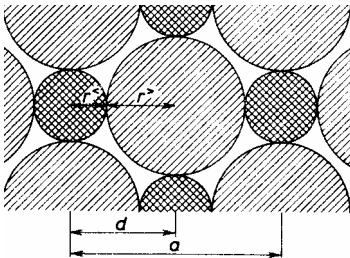
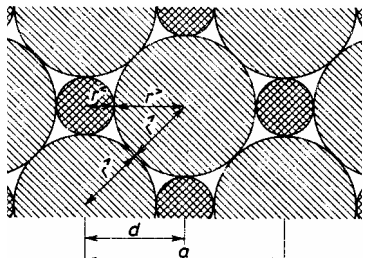
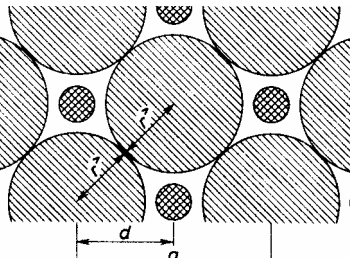
Wszystkie dane w jednostkach [Å] = [10⁻¹⁰ m],
 (...) – promień jonu, komórki białe - struktura NaCl, komórki żółte - struktura CsCl,
 d – odległość najbliższych sąsiadów. W strukturze NaCl $d = a/2$, w strukturze CsCl $d = \sqrt{3} a/2$.
 $r^- + r^+$ – suma promieni anionów i kationów
 $r^> / r^<$ = (promień większego jonu / promień mniejszego jonu).
 [...] – wartość teoretyczna $d = \sqrt{2} r^>$ podana dla przypadków $d \neq r^- + r^+$.

Jony różnoimienne tracą kontakt, gdy stosunek promienia większego jonu $r^>$ do promienia mniejszego jonu $r^<$ przekroczy wartość krytyczną:

$$\left(\frac{r^>}{r^<} \right)_{\text{kryt}} = \sqrt{2} + 1 \approx 2,41, \quad \text{dla struktury NaCl,}$$

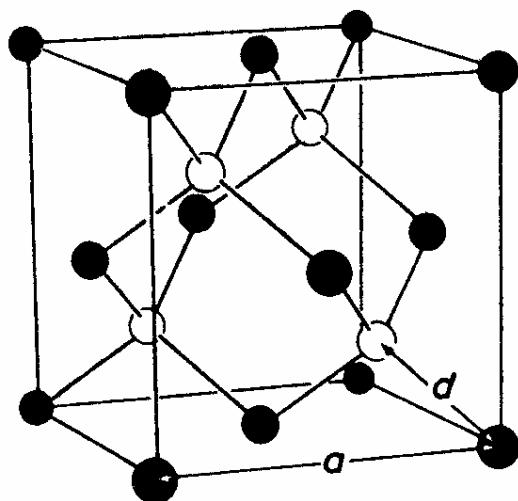
$$\left(\frac{r^>}{r^<} \right)_{\text{kryt}} = \frac{1}{2} (\sqrt{3} + 1) \approx 1,37, \quad \text{dla struktury CsCl.} \quad (5.23)$$

Tabela 5.3. Stykanie się jonów w kryształ o strukturze NaCl w zależności od ich promieni.

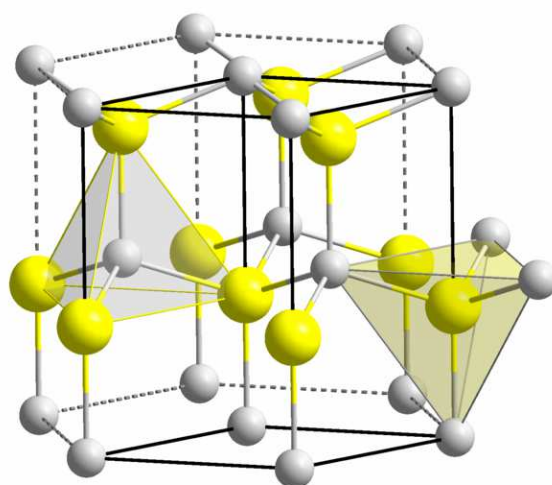
stykają się tylko jony duże z małymi	wszystkie jony stykają się	stykają się tylko jony duże
		
$d = r^+ + r^-$	$d = r^+ + r^-$	$d = \sqrt{2} r^+$
$\frac{r^>}{r^<} < \text{wart. krytyczna}$	$\frac{r^>}{r^<} = \text{wart. krytyczna}$	$\frac{r^>}{r^<} > \text{wart. krytyczna}$

2). Kryształy jonowe związków typu II-VI

W kryształach jonowych typu II-VI jony są podwójnie zjonizowane. Większość kryształów tego typu krystalizuje w strukturze NaCl. Związki BeS, BeSe i BeTe krystalizują w strukturze blendy cynkowej (rys. 5.5.a), związki BeO i MgTe w strukturze wurcytu (rys. 5.5.b).



a) Struktura blendy cynkowej - dwie sieci FCC przesunięte wzdłuż głównej przekątnej sześcienniej komórki o 1/4 jej długości. Jest to struktura podobna do diamentu, lecz utworzona przez jony dwóch rodzajów tworzące



b) Struktura wurcytu - dwie przesunięte, gęsto upakowane sieci heksagonalne, utworzone przez jony dwóch rodzajów

Rys. 5.5. Dwie struktury siarczku cynku (ZnS).

Tabela 5.4. Wartości promieni jonowych dla podwójnie zjonizowanych pierwiastków z II i VI grupy układu okresowego [1].

		Be ⁺⁺ (0,31)	Mg ⁺⁺ (0,65)	Ca ⁺⁺ (0,99)	Sr ⁺⁺ (1,13)	Ba ⁺ (1,35)
O ⁻⁻ (1,40)	d	1,64	2,10	2,40	2,54	2,76
	$r^- + r^+$	1,71	2,05	2,39	2,53	2,75
	$r^> / r^<$	4,52	2,15	1,41	1,24	1,04
S ⁻⁻ (1,84)	d	2,10	2,60	2,85	3,01	3,19
	$r^- + r^+$	2,15	2,49	2,83	2,97	3,19
	$r^> / r^<$	5,94 [2,25]	2,83 [2,60]	1,86	1,63	1,36
Se ⁻⁻ (1,98)	d	2,20	2,72	2,96	3,11	3,30
	$r^- + r^+$	2,29	2,63	2,97	3,11	3,33
	$r^> / r^<$	6,39 [2,42]	3,05 [2,80]	2,00	1,75	1,47
Te ⁻⁻ (2,21)	d	2,41	2,75	3,17	3,33	3,50
	$r^- + r^+$	2,52	2,86	3,20	3,34	3,56
	$r^> / r^<$	7,13 [2,71]	3,40	2,23	1,96	1,64

Wszystkie dane w jednostkach [Å] = [10⁻¹⁰ m],

(...) – promień jonu, komórki białe - struktura NaCl, żółte - struktura blendy cynkowej, ceglaste – struktura wurcytu.

d – odległość najbliższych sąsiadów: $d = a/2$ (strukt. NaCl), $d = \sqrt{3}a/4$ (blendy cynkowej), $d = a$ (wurcytu).

$r^- + r^+$ – suma promieni anionów i kationów

$r^> / r^<$ = (promień większego jonu / promień mniejszego jonu).

[...] – dla przypadków $d \neq r^- + r^+$ podano wartość teoretyczną $d = \sqrt{2} r^>$ w przypadku struktury NaCl albo $d = \sqrt{6} r^>/2$ dla struktury blendy cynkowej.

Jony różnoimienne tracą kontakt, gdy stosunek promienia większego jonu $r^>$ do promienia mniejszego jonu $r^<$ przekroczy wartość krytyczną:

$$\left(\frac{r^>}{r^<}\right)_{\text{kryt}} = \sqrt{2} + 1 \approx 2,41, \quad \text{dla struktury NaCl,} \\ \left(\frac{r^>}{r^<}\right)_{\text{kryt}} = 2 + \sqrt{6} \approx 4,45, \quad \text{dla struktury blendy cynkowej.} \quad (5.24)$$

Wartość krytyczna jest przekroczona dla wszystkich związków berylu krystalizujących w strukturze blendy cynkowej, co oznacza, że małe jony berylu znajdują się we wnękach między większymi cząsteczkami. W takiej sytuacji odległość najbliższych sąsiadów jest różna od sumy promieni jonowych i obowiązuje związek $d = \sqrt{6} r^>/2$. Zgodność pomiędzy doświadczalną wartością odległości d między najbliższymi sąsiadami a wartością przewidywana na podstawie modelu sztywnych kul nie jest tak dobra, jak w przypadku kryształów o strukturze chlorku sodu.

Wiązania w kryształach typu II-VI mają bardziej kowalencyjny charakter, niż w przypadku związków I-VII.

3). Kryształy związków typu III-V

Większość związków z tej grupy krystalizuje w strukturze blendy cynkowej, np. wszystkie związki pomiędzy pierwiastkami Al, Ga, In (z III grupy układu okresowego) a pierwiastkami P, As, Sb (z V grupy). Związki te mają właściwości półprzewodników, co wskazuje, że cechy jonowe są słabe i elektrony nie są dobrze zlokalizowane. Kryształy takie nazywamy *kryształami jonowo-kowalencyjnymi*.

Temat 6. Kryształy kowalencyjne. Wiązanie wodorowe.

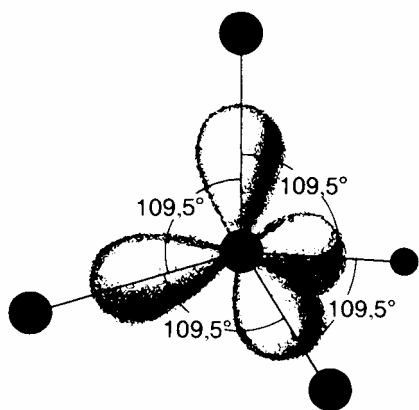
6.1. Wiązanie kowalencyjne

W modelach kryształów molekularnych i jonowych zakładaliśmy, że rozkład elektronów walencyjnych jest jedynie nieznacznie zaburzony w porównaniu do rozkładu tych elektronów w swobodnych atomach. W przypadku kryształów kowalencyjnych dochodzi do znacznego nakładania się elektronowych funkcji falowych najbliższych sąsiadów. Dlatego, chcąc wyznaczyć energię wiązania takiego kryształu, trzeba uwzględnić zmienione poziomy energetyczne elektronów walencyjnych w polu okresowym rdzeni jonowych. Natura wiązania kowalencyjnego jest czysto kwantowa i nie może być zinterpretowana według pojęć klasycznych. Wszystkie zasadnicze cechy wiązania kowalencyjnego można uzyskać rozważając cząsteczkę wodoru H_2 . Pierwszą prawidłową teorię tego wiązania opracowali Heitler i London. Zarys tej teorii jest przedstawiony np. w [3]. Istniejące modele sił spójności w kryształach kowalencyjnych nie są jednak proste i ograniczymy się do podania uwag natury jakościowej:

- 1). Wiązanie kowalencyjne powstaje między atomami mającymi niezapełnione powłoki elektronowe, przy czym w wiązaniu uczestniczą jedynie elektrony zewnętrzne, których funkcje falowe rozciągają się najdalej od jadra.
- 2). Zazwyczaj każdy związany atom oddaje po jednym elektronie do molekularnego orbitalu wiążącego, przy czym elektrony muszą utworzyć parę elektronów o przeciwnie skierowanych spinach (dla spinów zgodnie skierowanych wiązanie kowalencyjne nie powstaje),
- 3). Wiązanie kowalencyjne związane jest z nagromadzeniem ładunku elektrycznego pomiędzy atomami tworzącymi cząsteczkę lub fazę skondensowaną.
- 4). Odległości międzyatomowe muszą być na tyle małe, by orbity elektronowe sąsiednich atomów zachodziły na siebie. Siły przyciągające szybko zanikają ze wzrostem odległości między atomami.
- 5). Wiązanie kowalencyjne cechuje silna kierunkowość. Kryształy węgla, krzemu i germanu mają strukturę diamentu, w której każdy atom jest związany z czterema najbliższymi sąsiadami w narożnikach tetraedru. W strukturze tej wypełnienie przestrzeni kulistymi atomami wynosi tylko 0,34 dostępnej przestrzeni, podczas gdy w strukturze gęstego upakowania wynosi około 0,74. Struktura gęstego upakowania nie powstaje jednak z powodu kierunkowego charakteru wiązań.

Przykłady

- 1). Odsobniony atom węgla C ma konfigurację $1s^2 2s^2 2p^2$, która sugeruje, iż ma on wartościowość równą 2. Jednakże do związków wchodzi on w stanie wzbudzonym o konfiguracji $1s^2 2s^1 2p^3$, w którym wszystkie elektrony 2s i 2p mają spiny równoległe. W rzeczywistości stany 2s i 2p nie występują w czystej postaci, lecz jako pewne ich kombinacje liniowe *sp*. Wiązania tworzą się w czterech kierunkach, między którymi występują kąty równe $109,5^\circ$. Cząsteczka zawierająca atom węgla ma kształt czworościanu z atomem C w środku i pozostałymi atomami w wierzchołkach czworościanu. Strukturę tetraedru ma np. cząsteczka metanu CH_4 . Podobna struktura występuje także w kryształach diamentu (rys.6.1.) oraz w krzemie i germanie. Przykładowe energie wiązań kowalencyjnych:
C (diament): 7,30 eV/atom (712 kJ/mol),
Si (krzem): 4,64 eV/atom (448 kJ/mol),
Ge (german): 3,87 eV/atom (374 kJ/mol).



Rys. 6.1. Tetraedryczna konfiguracja najbliższych sąsiadów w sieci C, Si, Ge. Taką budowę mają także cząsteczki metanu CH_4 [4].

- 2). Wiązania zbliżone do kowalencyjnych występują także w związkach typu $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ pierwiastków z trzeciej i piątej grupy układu okresowego, np. InSb i GaAs. Ind ma trzy elektrony walencyjne $5s^2 5p^1$, antymon pięć: $5s^2 5p^3$. Jeśli jeden elektron p przejdzie z antymonu do indu, to może powstać dodatkowe wiązanie kowalencyjne i w sumie będą cztery takie wiązania.

Definicja 6.1

Gdy wiązanie kowalencyjne tworzą dwa różne pierwiastki ma ono częściowo jonowy charakter i nazywamy je **wiązaniem spolaryzowanym**. Miarą jonowości wiązania jest różnica elektroujemności atomów tworzących wiązanie. W **wiązaniu kowalencyjnym niespolaryzowanym** para elektronów tworzących wiązanie należy w równym stopniu do obu atomów. Wiązania między takimi samymi atomami są zawsze **niespolaryzowane**.

Całkowite nasycenie wiązania kowalencyjnego jest możliwe dla pierwiastków następujących grup:

- grupa IV (C, Si, Ge) w konfiguracji tetraedrycznej,
- grupa V (P, As, Sb) w konfiguracji o symetrii trójkrotnej,
- grupa VI (Te, Se) w strukturach łańcuchowych z osią dwukrotną.

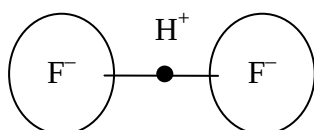
6.2. Wiązanie wodorowe

Definicja 6.2

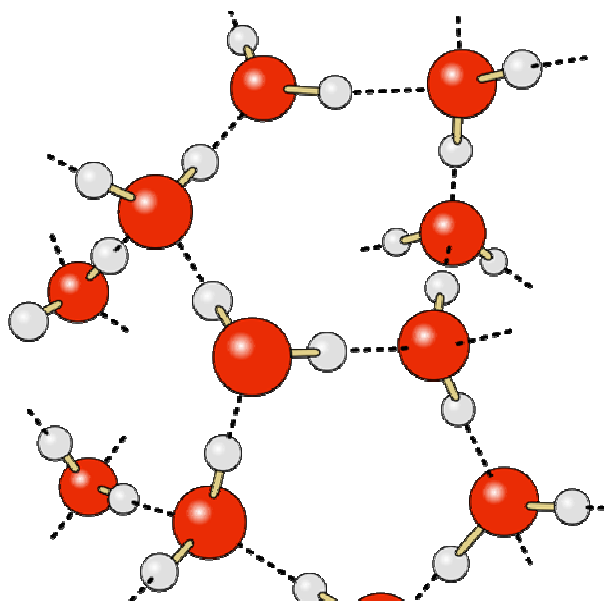
Wiązaniem wodorowym nazywamy wiązanie, które powstaje gdy atom wodoru wiąże się z dwoma innymi atomami. W wiązaniu wodoru z silnie elektroujemnym atomem (np. tlenem) pojedynczy elektron wodoru jest w znacznym stopniu przeniesiony na ten drugi atom i tworzy z nim wiązanie kowalencyjne. Proton, który pozostał jest więc słabo ekranowany i może przyciągać drugi ujemnie naładowany atom, tworząc w ten sposób drugie słabsze wiązanie wodorowe. Możliwe jest także wiązanie nawet trzeciego atomu, co oznacza że atom wodoru w wiązaniu wodorowym może być podwójnie skoordynowany. Energia wiązań wodorowych jest rzędu 0,1 eV na wiązanie.

Przykłady

- 1). Jon dwufluorku wodoru HF_2^-

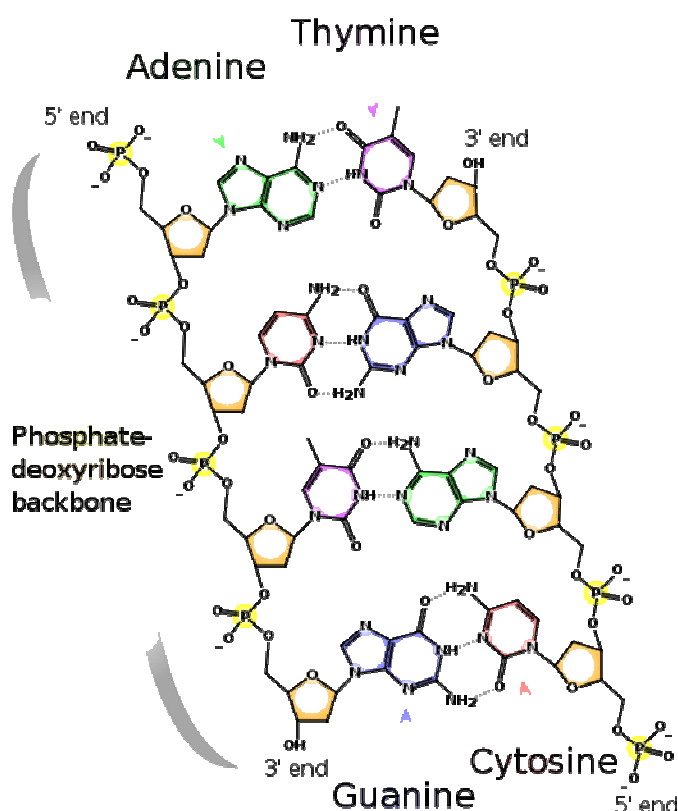


- 2) W fazie ciekłej występują agregaty cząsteczek wody H_2O utrzymywane dzięki wiązaniom wodorowym. Związane cząsteczki zajmują większą objętość. Ze wzrostem temperatury agregaty topią się, co prowadzi do anomalii współczynnika rozszerzalności cieplnej wody: woda ma największą gęstość w temperaturze $4^{\circ}C$.



Rys. 6.2. Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody (zaznaczone linią przerywaną).

- 3) Pojedynczy łańcuch DNA składa się z naprzemiennych jonów fosforanowych i pentozy oraz z 4 zasad azotowych łączących się z pentozą: A – adenina, T – tymina, C – cytozyna, G – guanina. Wiązania wodorowe są odpowiedzialne za połączenie dwóch łańcuchów w podwójną helisę cząsteczki DNA. Możliwe są tylko wiązania A---T oraz C---G, dzięki czemu możliwa jest dokładna replikacja łańcuchów.



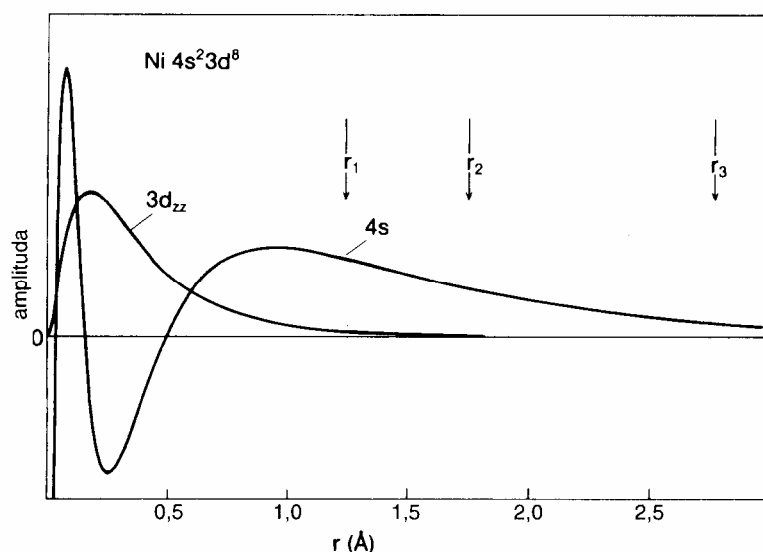
Rys. 6.3. Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami dwóch łańcuchów DNA (zaznaczone linią przerywaną).

Temat 7. Kryształy metaliczne. Energia spójności.

W metalach dochodzi do znacznego nakrywania się funkcji falowych elektronów walencyjnych. Przykładowo w swobodnych atomach niklu funkcja falowa 4s ma istotną amplitudę nawet w połowie odległości do trzech najbliższych sąsiadów w kryształach (rys. 7.1) i dlatego elektrony walencyjne poruszają się po całym kryształach pośród dodatnich jonów. Elektrony te są kwantowo „rozmyte” w całej objętości kryształu, i tworzą jakby ciecz, w której zanurzone są nieruchome jony.

Kryształy metaliczne dzielą się według przynależności metalu do grup układu okresowego:

- I grupa: np. Na, K, energia wiązania $\sim 1\text{ eV}$,
- II grupa, np. Be, Mg, Ba, energia wiązania $1,5 \div 2,0\text{ eV}$,
- I grupa poboczna, Cu, Ag, Au, energia wiązania $\sim 3,5\text{ eV}$,
- metale przejściowe (np. Cr, Mn Fe), energia wiązania $3 \div 8\text{ eV}$.



Rys. 7.1. Amplitudy funkcji falowych $3d_{zz}$ i $4s$ dla niklu. Zaznaczone są odległości do pierwszego, drugiego i trzeciego najbliższego sąsiada r_1 , r_2 i r_3 [4].

Pasmo walencyjne metali jest tylko częściowo wypełnione. Przykładowo:

- W metalach alkalicznych Li, Na, K, Rb, Cs zewnętrzna powłoka s jest zajmowana przez jeden elektron.
- Dla wapniowców (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) następuje energetyczne przekrywanie się pasma s podwójnie obsadzonego elektronami z pustą orbitą p tej samej powłoki. W kryształach prowadzi to do częściowo zajętego wspólnego pasma sp.

Model elektronów swobodnych najlepiej opisuje metale z pierwszej grupy układu okresowego. Dla metali alkalicznych stałe sieciowe nie wykazują dobrej zgodności z promieniem jonowym. Model nieściśliwych przylegających do siebie kul nie ma więc zastosowania i bliższy prawdzie jest **model małych jonów metalicznych pograżonych w morzu elektronów**.

W metalach szlachetnych wiązanie między atomami wykazuje także wyraźne cechy wiązania kowalencyjnego. Powłoki d w tych metalach podlegają znacznym zaburzeniom w stanie krystalicznym. Odległości najbliższych sąsiadów w kryształach metali szlachetnych są zbliżone tych wynikających z promieni powłok d.

Teoria ilościowa wiązania metali w przybliżeniu elektronów swobodnych

Rozważmy metale alkaliczne, w których jony potraktujemy jako ładunki punktowe a elektrony swobodne jako jednorodny gaz. Na całkowitą energię wiązania takiego układu składają się:

- 1). **Energia elektrostatyczna** przypadającą na jeden atom – można ją obliczyć za pomocą metody zbliżonej do tej stosowanej w teorii kryształów jonowych (Temat 5). Dla jonów tworzących sieć FCC

$$u^{\text{kul}} = -\frac{24,35}{r_s / a} \left[\frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right]. \quad (7.1)$$

gdzie:

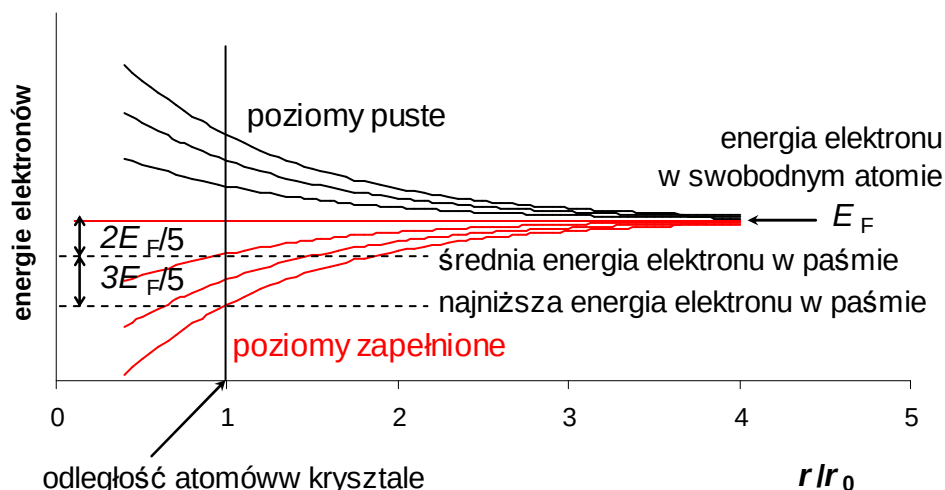
$a \approx 0,529 \text{ \AA}$ – promień Bohra,

r_s – promień kuli Wignera-Seitz. Kula Wignera-Seitz jest przybliżeniem 14-to ściennej komórki Wignera-Seitz (Temat 1) o tej samej objętości.

- 2). **Energia kinetyczna (destabilizująca).** Energię tą oszacowano w modelu Sommerfelda przez rozwiązanie równania falowego Schrödingera. W metalach alkalicznych, gdzie każdy atom oddaje jeden elektron, energia przypadająca na jeden atom (wzór będzie wyprowadzony później, temat 14.2 teoria metali Sommerfelda)

$$u^{\text{kin}} = \frac{3}{5} E_F = \frac{30,1}{(r_s / a)^2} \left[\frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right], \quad (7.2)$$

gdzie E_F jest **energiją Fermiego**, czyli energiją najwyższego zajętego poziomu jednoelektronowego. W atomach swobodnych poziomy energetyczne elektronów są jednoznacznie określone, natomiast w zespole blisko położonych atomów dochodzi do zróżnicowania poziomów z powodu obowiązywania zakazu Pauliego. Ponieważ elektrony dążą do obsadzenia tylko najniższych poziomów, dochodzi do obniżenia średniej energii elektronu w kryształcie o $2E_F/5$ względem wartości w atomach swobodnych (rys. 7.2). Wartość ta jest zwana **energiją spójności**.



Rys. 7.2. Graficzne uzasadnienie pojawienia się energii spójności w kryształcie.

- 3). **Energia wymienna** wynikająca z zakazu Pauliego, opisuje wzajemne oddziaływanie elektronów w gazie elektronowym. Z teorii Hartree'ego-Focka elektronów swobodnych wynika, że

$$u^{\text{wym}} = -\frac{12,5}{r_s / a} \left[\frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right]. \quad (7.3)$$

Energia całkowita

$$u = u^{\text{kul}} + u^{\text{kin}} + u^{\text{wym}} = \frac{30,1}{(r_s/a)^2} - \frac{36,8}{r_s/a} \left[\frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right]. \quad (7.4)$$

Z warunku osiągnięcia minimum tego wyrażenia względem r_s

$$\frac{du(r_s)}{dr_s} = 0. \quad (7.5)$$

otrzymujemy

$$\frac{r_s}{a_0} = 1,6. \quad (7.6)$$

Wadą tego wyniku jest taka sama wartość dla wszystkich metali. Wartości eksperymentalne r_s/a dla metali alkalicznych wahają się od 2 do 6. Najgrubszym przybliżeniem w przedstawionym modelu jest zaniedbanie przestrzeni zajmowanej przez jony. Gaz elektronów swobodnych nie może przenikać do objętości zajmowanej przez jony.

Temat 8. Drgania sieci krystalicznej. Monoatomowy łańcuch liniowy.

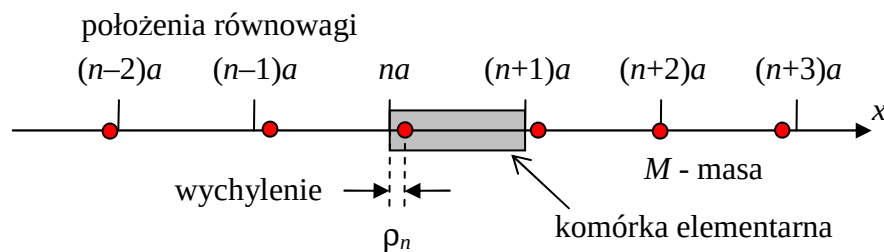
Do tej pory nie rozważaliśmy ruchu atomów w sieci krystalicznej. Z mechaniki kwantowej wynika jednak, że nawet w temperaturze zera bezwzględnego drgania sieci nie mogą całkowicie ustać. Energia oscylatora o częstotliwości ν to

$$(n + \frac{1}{2}) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.1)$$

Dalej rozważymy drgania sprężyste sieci atomowej (jonowej) w ujęciu klasycznym. Założymy, że:

1. Średnie położenie równowagowe każdego atomu nadal leży w węźle sieci Bravais'go.
2. Wychylenia atomów z położenia równowagi są małe w porównaniu z odległościami między atomami. Założenie to prowadzi do *przybliżenia harmonicznego* pozwalającego na uproszczenie rachunków.
3. Wykorzystamy *przybliżenie adiabatyczne Borna-Openheimera*: prędkości ruchu elektronów są rzędu 10^8 cm/s, natomiast prędkości jąder w atomach rzędu co najwyżej 10^5 cm/s. Rozważając ruch całych atomów lub jonów można więc przyjąć, że elektrony znajdują się zawsze w swym stanie podstawowym dla określonej pozycji atomów.

Jeżeli fale rozchodzą się w kryształach o strukturze regularnej w kierunkach $[100]$, $[110]$ i $[111]$, to całe płaszczyzny sieciowe poruszają się zgodnie w fazie, w kierunku albo równoległym albo prostopadłym do kierunku rozchodzenia się fali. Takie drgania można więc rozważyć w jednym wymiarze. Stosując inne moduły sztywności można opisać w analogiczny sposób drgania podłużne oraz poprzeczne. Rozpatrzmy zbiór jednakowych atomów o masie M rozmieszczonych wzdłuż pewnej osi x w równych odstępach a dla położenia równowagowych. Oznaczmy przez ρ_n wychylenie n -tego atomu z położenia równowagi na .



Rys. 8.1. Drgający łańcuch liniowy atomów. Chwilowe położenie n -tego atomu o położeniu równowagi na opisuje jego wychylenie ρ_n .

Chwilowe położenie n -tego atomu

$$x_n = na + \rho_n. \quad (8.2)$$

Dla uproszczenia założymy, że w sieci oddziałują ze sobą jedynie najbliżsi sąsiedzi, zatem energia potencjalna sieci

$$U = \sum_n u(x_{n+1} - x_n), \quad (8.3)$$

gdzie

$$x_{n+1} - x_n = a + \rho_{n+1} - \rho_n. \quad (8.4)$$

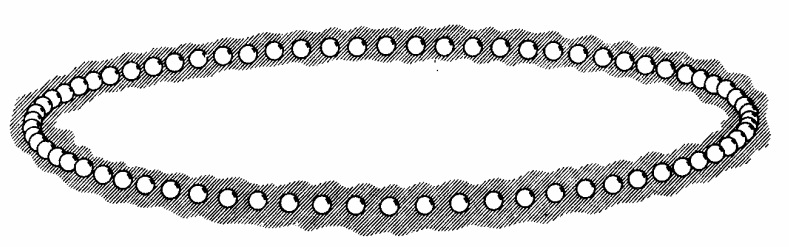
Rozwińmy każdą z energii potencjalnych $u(x_{n+1} - x_n)$ we wzorze (8.3) w szereg Taylora wokół odległości równowagowej a

$$U = \sum_n u(a) + \frac{du(a)}{da}(\rho_{n+1} - \rho_n) + \frac{1}{2!} \frac{d^2 u(a)}{da^2}(\rho_{n+1} - \rho_n)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 u(a)}{da^3}(\rho_{n+1} - \rho_n)^3 + \dots \quad (8.5)$$

Wyznaczenie sumy wyrazów liniowych w powyższym wzorze wymaga rozważenia atomów na końcach łańcucha. Jeżeli liczba atomów N jest duża i nie interesują nas efekty brzegowe, to wygodnie jest przyjąć **periodyczne warunki brzegowe Borna-Karama**. Jeżeli sumowanie po numerach atomów ma zakres od 1 do N , to odpowiedni warunek brzegowy można zapisać

$$\rho(N+1) \equiv \rho(1). \quad (8.6)$$

co można interpretować np. jako zamknięcie łańcucha atomów w okrąg.



Rys. 8.2. Jedna z możliwych realizacji periodycznych warunków brzegowych Borna-Karma dla łańcuch liniowego.

Z warunku (8.6)

$$\sum_{n=1}^N \frac{du(a)}{da}(\rho_{n+1} - \rho_n) = \frac{du(a)}{da}(\rho_{N+1} - \rho_1) = 0. \quad (8.7)$$

Wobec znikania wyrazu liniowego w rozwinięciu (8.5) pierwszą poprawką do energii równowagowej $u(a)$ jest wyraz kwadratowy. W przybliżeniu harmonicznym pomijamy wszystkie wyrazy wyższego stopnia, zatem całkowita energia potencjalna

$$U \approx U^{\text{równ}} + U^{\text{harm}}, \quad (8.8)$$

gdzie $U^{\text{równ}}$ oznacza równowagową energię potencjalną

$$U^{\text{równ}} = \sum_n u(a) = Nu(a), \quad (8.9)$$

zaś

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} K \sum_n (\rho_{n+1} - \rho_n)^2. \quad (8.10)$$

gdzie przez K oznaczono moduł sprężystości dla oddziaływania między dwoma sąsiednimi atomami

$$K = \frac{\partial F(a)}{\partial a} = \frac{d^2 u(a)}{da^2}. \quad (8.11)$$

Wiemy, że siła działająca na n -ty atom

$$F_n = -\frac{\partial U}{\partial \rho_n} = -K(2\rho_n - \rho_{n-1} - \rho_{n+1}). \quad (8.12)$$

Równanie ruchu n -tego atomu

$$M \frac{\partial^2 \rho_n}{\partial t^2} = F_n = -K(2\rho_n - \rho_{n-1} - \rho_{n+1}). \quad (8.13)$$

Zaproponujmy rozwiązanie w postaci

$$\rho_n(t) = A \exp[i(kna - \omega t)]. \quad (8.14)$$

gdzie i oznacza jedność urojoną, A – amplituda drgań, k – liczba falowa ($2\pi/\lambda$, λ – długość fali), ω – częstość kołowa. Po podstawieniu wzoru (8.14) do (8.13) otrzymujemy

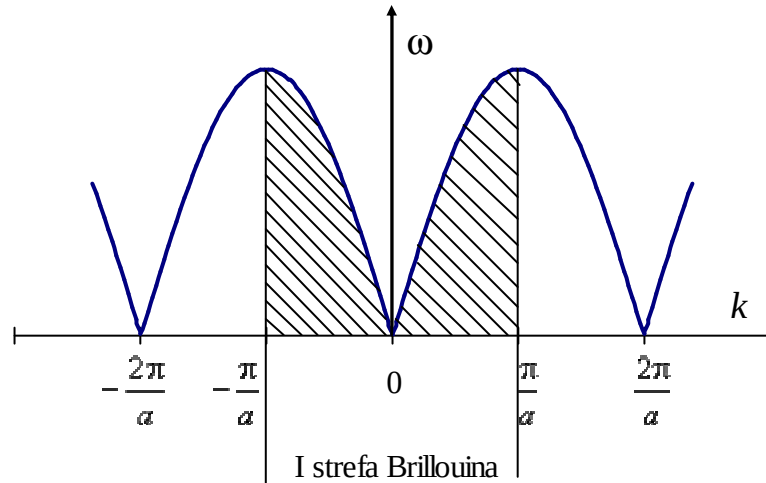
$$-MA\omega^2 \exp[i(kna - \omega t)] = -KA[2 - \exp(-ika) - \exp(+ika)] \exp[i(kna - \omega t)], \quad (8.15)$$

$$M\omega^2 = 2K(1 - \cos ka). \quad (8.16)$$

Stąd częstość drgań

$$\omega = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right|. \quad (8.17)$$

Zależność $\omega(k)$ nazywamy **związkiem dyspersyjnym**.



Rys. 8.3. Krzywa dyspersji dla monoatomowego łańcucha liniowego.

Zauważmy, że rozwiązanie w postaci (8.14) spełnia warunek Borna-Karmana (8.6) gdy

$$\exp[i kNa] = 1, \quad (8.18)$$

co z kolei sprowadza się do warunku

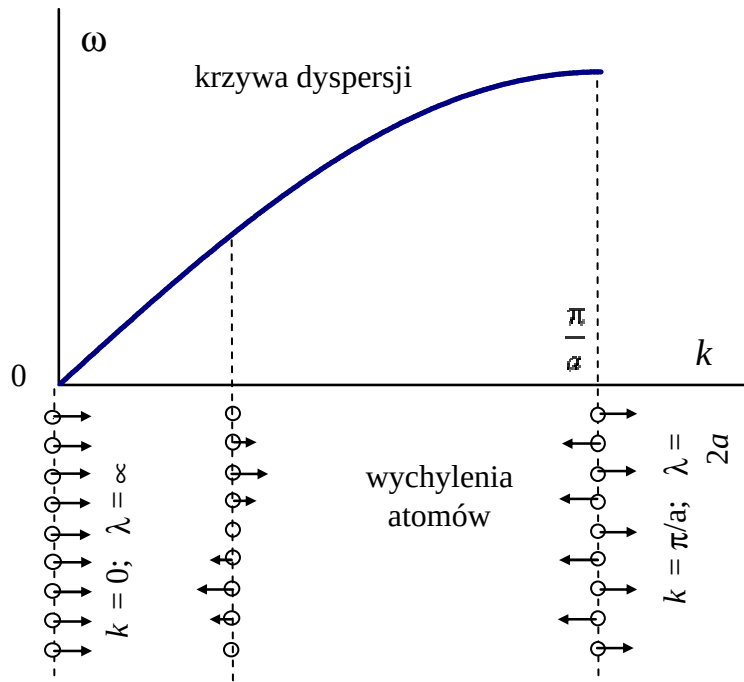
$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad (8.19)$$

gdzie n jest dowolną liczbą całkowitą. Wartości k różniące się o $2\pi/a$ odpowiadają takim samym wychyleniom ρ_n opisanym wzorem (8.14). W rezultacie istnieje tylko N wartości k odpowiadających różnym rozwiązaniom $\rho_n(t)$. Ponieważ tylko I strefa Brillouina ma znaczenie fizyczne nałożmy warunek, że wszystkie wartości k

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (8.20)$$

Stąd wynika, że istnieje minimalna długość fali, która może wystąpić w łańcuchu (rys. 8.4)

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi}{k_{\max}} = 2a. \quad (8.21)$$



Rys. 8.4. Fale rozchodzące się w łańcuchu monoatomowym w zależności od ich liczby falowej.

Prędkość fazowa fali rozchodzącej się wzdłuż łańcucha wynosi $c = \omega/k$. Przenoszenie energii w ośrodku opisuje jednak prędkość grupowa

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}. \quad (8.22)$$

Rozpatrzmy dwa krańcowe przypadki długości fal:

- 1). Na krańcach pierwszej strefy Brillouina, gdzie $k = \pi/a$, prędkość grupowa jest równa zero. Fala o minimalnej długości $\lambda_{\min} = 2a$ jest więc falą stojącą.
- 2). Dla fal o bardzo dużej długości (małej wartości liczby falowej), częstość staje się wprost proporcjonalna do wektora falowego

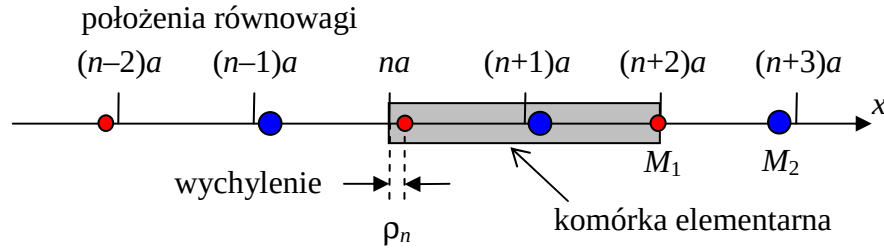
$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right| \approx \sqrt{\frac{K}{M}} ka, \quad (8.23)$$

co powoduje, że prędkość fali v_g staje się niezależna od jej częstości ω

$$v_g \approx \sqrt{\frac{K}{M}} a. \quad (8.24)$$

Temat 9. Dwuatomowy łańcuch liniowy. Drgania sieci trójwymiarowej.

Rozpatrzmy jednowymiarową sieć Bravais'go z dwoma różnymi jonami o masach M_1 i M_2 w prymitywnej komórce elementarnej. Założymy, że rozpatrywany łańcuch jest wycinkiem sieci kryształu regularnego, gdzie płaszczyzny z jonami o masach M_1 i M_2 są ułożone na przemian w równych odległościach a .



Rys. 9.1. Drgający łańcuch liniowy jonów. Chwilowe położenie n -tego jonu o położeniu równowagi na opisuje jego wychylenie ρ_n .

W ogólności współczynniki sprężystości K_1 i K_2 dla oddziaływań między sąsiednimi parami płaszczyzn sieciowych mogą być różne. W kryształach czysto jonowych zachodzi jednak równość $K_1 = K_2$ i dalej rozważymy ten przypadek. Całkowita energia potencjalna układu w przybliżeniu harmonicznym przy ograniczeniu się do oddziaływań między najbliższymi sąsiadami

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} K \sum_n (\rho_{n+1} - \rho_n)^2. \quad (9.1)$$

Równania ruchu dla jonu $2n$ -tego oraz $(2n+1)$ -tego można otrzymać analogicznie jak dla rozważonego wcześniej łańcucha monoatomowego

$$M_1 \frac{\partial^2 \rho_{2n}}{\partial t^2} = -K(2\rho_{2n} - \rho_{2n-1} - \rho_{2n+1}). \quad (9.2)$$

$$M_2 \frac{\partial^2 \rho_{2n+1}}{\partial t^2} = -K(2\rho_{2n+1} - \rho_{2n} - \rho_{2n+2}). \quad (9.3)$$

Postulujemy rozwiązania w postaci równań fal płaskich o różnych amplitudach i równych częstościach

$$\rho_{2n}(t) = A_1 \exp[i(2nka - \omega t)], \quad (9.4)$$

$$\rho_{2n+1}(t) = A_2 \exp[i((2n+1)ka - \omega t)]. \quad (9.5)$$

Po podstawieniu funkcji (9.4) i (9.5) do równań ruchu odpowiednio (9.2) i (9.3) otrzymujemy układ równań

$$-M_1 A_1 \omega^2 = -2KA_1 + KA_2 [\exp(-ika) + \exp(+ika)], \quad (9.6)$$

$$-M_2 A_2 \omega^2 = -2KA_2 + KA_1 [\exp(-ika) + \exp(+ika)]. \quad (9.7)$$

Jest to układ jednorodny, który posiada rozwiązanie gdy zeruje się wyznacznik z macierzy współczynników przy A_1 i A_2

$$\det \begin{bmatrix} M_1 \omega^2 - 2K & 2K \cos ka \\ 2K \cos ka & M_2 \omega^2 - 2K \end{bmatrix} = 0. \quad (9.8)$$

Jest to równanie kwadratowe względem ω^2 o rozwiązaniach

$$\omega^2 = K \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{M_1 M_2}} \right], \quad (9.9)$$

przy czym oba rozwiązania (Rys. 9.2) mają sens fizyczny:

1). *Drgania akustyczne* są opisane przez rozwiązania odpowiadające znakowi „-”. Częstość tych drgań spada do zera dla $k = 0$, przez co przypominają rozwiązanie znalezione wcześniej dla łańcucha monoatomowego. Dla małych wartości k prędkość fazowa v_f tych drgań jest niemal stała i wyraża prędkość dźwięku

$$v_f = \frac{\omega}{k} \approx a \sqrt{\frac{2K}{M_1 + M_2}}. \quad (9.10)$$

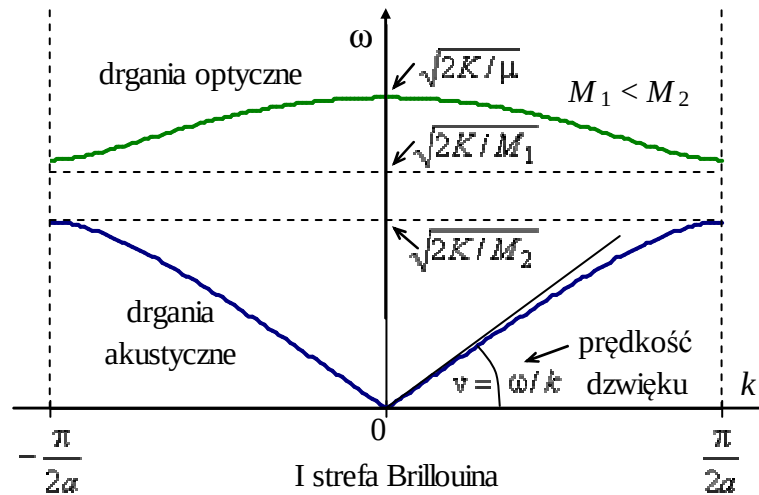
2). *Drgania optyczne* opisane przez rozwiązanie ze znakiem „+” mają największą częstość dla $k = 0$

$$\omega(0) = \sqrt{\frac{2K}{\mu}} = \sqrt{2K \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}. \quad (9.11)$$

Stosunek amplitud dla drgań optycznych przy $k = 0$ wynosi

$$\frac{A_1}{A_2} = -\frac{M_2}{M_1}, \quad (9.12)$$

co oznacza, że atomy obu podsieci drgają wtedy w przeciwnych fazach (rys. 9.3).



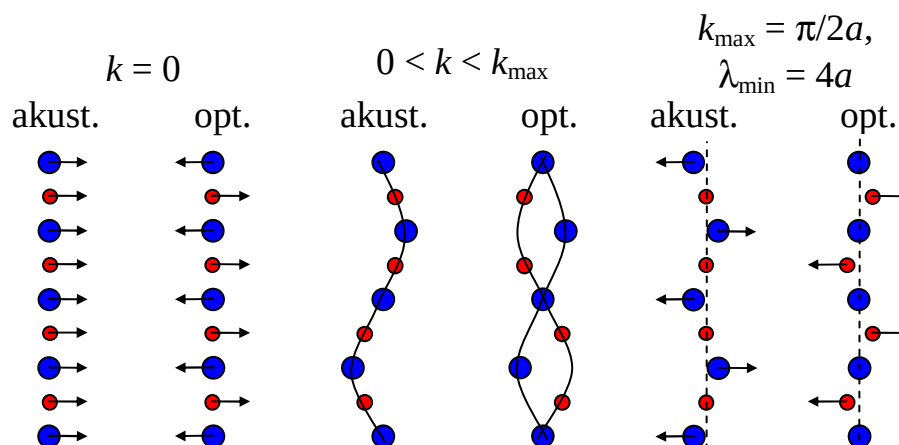
Rys. 9.2. Krzywe dyspersji dla diatomowego łańcucha liniowego.

Drgania optyczne można wzbudzić przez absorpcję fal świetlnych w podczerwonej części widma. Zakresy częstości drgań akustycznych i optycznych nie zachodzą na siebie. Istnieje między nimi przerwa

$$\Delta\omega = \sqrt{2K} \left(\sqrt{\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2}} \right). \quad (9.13)$$

Dla fal o częstościach z tego przedziału kryształ jest przezroczysty.

Można wykazać, że analogiczne wyniki otrzymuje się dla łańcucha atomów o jednakowej masie ale połączonych sprężynami o dwóch różnych stałych sprężystości K_1 i K_2 [1].

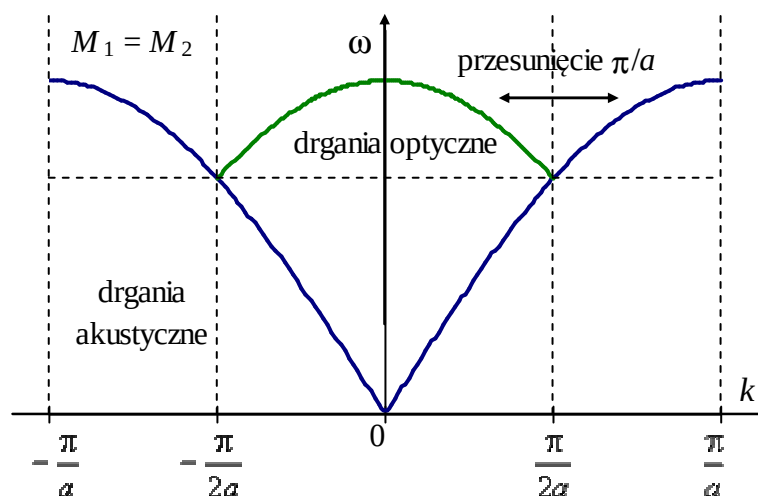


Rys. 9.3. Porównanie drgań akustycznych i optycznych na przykładzie fal poprzecznych. Analogiczne wychylenia występują w przypadku drgań podłużnych.

W przypadku $M_1 = M_2$ przerwa w paśmie częstotliwości $\Delta\omega$ znika i powinniśmy otrzymać wyniki pokrywające się z wynikami dla łańcucha monoatomowego. Rozbieżność w ilości rozwiązań jest tylko pozorna i wynika z innych rozmiarów komórki elementarnej w porównywanych łańcuchach i w konsekwencji innych rozmiarów I strefy Brillouina:

- $-\pi/2a \dots +\pi/2a$ w łańcuchu dwuatomowym,
- $-\pi/a \dots +\pi/a$ w łańcuchu monoatomowym.

Gałąź optyczną można więc uważać za część gałęzi akustycznej przesuniętej o π/a z przedziałów leżących poza I strefą Brillouina łańcucha dwuatomowego do wnętrza tej strefy (rys. 9.4).



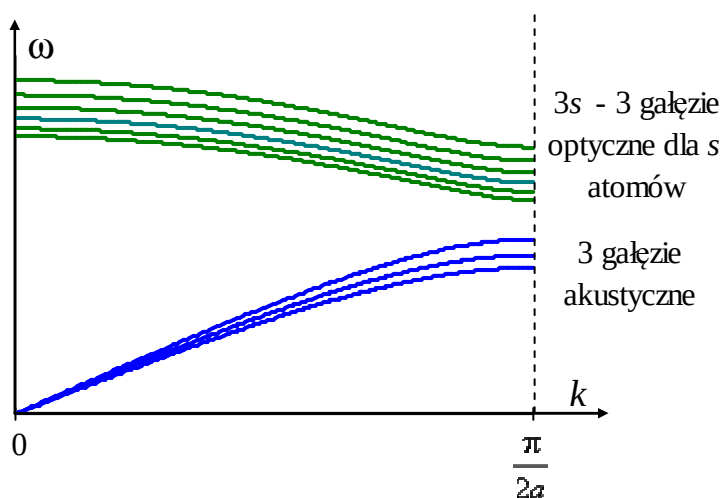
Rys. 9.4. Redukcja krzywej dyspersji dla łańcucha monoatomowego (krzywa granatowa) do I strefy Brillouina łańcucha dwuatomowego (przedział $-\pi/2a \dots +\pi/2a$).

Do tej pory rozważaliśmy tylko drgania podłużne. Drgania poprzeczne (rys. 9.3) można opisać analogicznymi zależnościami ale odpowiadają im inne wartości współczynnika sprężystości.

W rzeczywistych kryształach o dwóch atomach w komórce elementarnej każdemu wektorowi falowemu $\mathbf{k}$ odpowiadają trzy niezależne fale płaskie o wzajemnie prostopadłych kierunkach polaryzacji: jedna podłużna i dwie poprzeczne w gałęzi akustycznej i analogiczne trzy fale w gałęzi optycznej. Jeżeli komórka elementarna składa się z s atomów, to w widmie drgań kryształu występują trzy gałęzie drgań akustycznych i $3s - 3$ gałęzie optyczne (Rys. 9.5). W strukturach

regularnych gałęzie drgań poprzecznych nakładają się na siebie (stają się zdegenerowane) dla fal rozchodzących się w kierunkach [001] i [111].

Kryształy o strukturze BCC i FCC tworzone przez pierwiastki mają tylko 1 atom w najprostszej komórce. W takich kryształach nie występują akustyczne mody drgań.



Rys. 9.5. Krzywe dyspersji drgań podłużnych i poprzecznych w kryształ trójwymiarowym zawierającym s atomów w komórce elementarnej.

Drgania optyczne sieci złożonej z jonów są przyczyną powstawania oscylujących elektrycznych momentów dipolowych. Momenty te mogą się sprzęgać z zewnętrznym polem elektromagnetycznym.

Temat 10. Model drgań normalnych. Fonony.

Rozważmy ponownie łańcuch N jednakowych cząstek oddziaływujących z najbliższymi sąsiadami poprzez wiązania o jednakowych współczynnikach sprężystości. Fale, które rozważaliśmy wcześniej w temacie 8

$$\rho_n = A \exp[i(kna - \omega t)] \quad (10.1)$$

są tylko szczególnym przypadkiem drgań harmonicznym o jednej wartości częstotliwości i wektora falowego. W rzeczywistości drgania mogą być dowolną superpozycją fal o wszelkich dozwolonych wektorach falowych. Wychylenie n -tego atomu z położenia równowagi przedstawimy teraz w postaci szeregu

$$\rho_n = \sum_k A_k \exp[i(kna - \omega_k t)]. \quad (10.2)$$

gdzie i oznacza jedność urojoną, A_k – amplitudy drgań, k – liczba falowa, ω_k – częstość kołową wynikającą ze związku dyspersyjnego dla danej wartości k .

Rozważmy dyskretną transformację Fouriera wychyleń atomów ρ_n :

$$Q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \rho_n \exp(-ikna), \quad (10.3)$$

gdzie sumowanie odbywa się po numerach atomów n . Transformacja odwrotna ma postać

$$\rho_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k Q_k \exp(+ikna). \quad (10.4)$$

Rozwińmy wychylenia ρ_n we wzorze (10.3) zgodnie z szeregiem (10.2)

$$Q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \sum_{k'} A_{k'} \exp\{i[(k'-k)na - \omega_{k'} t]\}. \quad (10.5)$$

Rozważmy najpierw sumowanie po atomach (n). Wykorzystamy wyprowadzony wcześniej wzór (8.19), według którego liczba falowa k jest zawsze krotnością wartości $2\pi/(Na)$. Wówczas

$$\sum_{n=1}^N \exp[i(k'-k)an] = \begin{cases} 0 & \text{dla } k \neq k', \\ N & \text{dla } k = k'. \end{cases} \quad (10.6)$$

Sumowanie po n we wzorze (10.5) sprowadza się więc do opuszczenia wyrazów $\exp[i(k' - k)]$ z jednoczesną redukcją sumowania po k' , które wnosi niezerowy wkład tylko dla $k' = k$

$$Q_k = \sqrt{N} A_k \exp(-i\omega_k t). \quad (10.7)$$

Widzimy więc, że dokonana transformacja przeprowadza współrzędne atomów ρ_n na współrzędne Q_k opisujące ich zbiorowe oscylacje zwane **współrzędnymi fononowymi**. Należy podkreślić, że żaden z oscylatorów o danej liczbie falowej k nie odpowiada pojedynczemu atomowi, lecz ich kolektywnemu drganiu.

Zauważmy, że ze wzoru (10.7) wynika związek:

$$\frac{d^2 Q_k}{dt^2} = -\omega_k^2 Q_k, \quad (10.8)$$

który jest równaniem oscylatora harmonicznego o częstości ω_k . Oscylacje opisane we współrzędnych fononowych Q_k możemy więc uznać za **ortogonalne**, a drgania cieplne będące złożeniem takich drgań o różnych wartościach liczby falowej k są **drganiami normalnymi**. Wychylenia pojedynczych atomów $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \dots$ dane szeregiem (10.2) nie spełniają warunku ortogonalności. Zauważmy że drgania cieplne są ortogonalne w przybliżeniu harmonicznym, natomiast uwzględnienie w opisie sił międzyatomowych także mniejszych nieliniowych składowych prowadzi do wniosku o możliwości wzajemnego oddziaływania fononów.

Definicja 10.1

Drgania nazywane są normalnymi jeżeli każde drganie własne układu o wielu stopniach swobody można wyrazić jako sumę **drgań ortogonalnych**. Wzbudzenie dowolnego z drań nie prowadzi do wzbudzenia któregośkolwiek z pozostałych drgań ortogonalnych.

Energia układu jest sumą energii poszczególnych niezależnych oscylatorów kwantowych

$$E = \sum_k E_k . \quad (10.9)$$

Zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej energia oscylatora harmonicznego podlega kwantowaniu i wynosi

$$E_k = \hbar\omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right) . \quad (10.10)$$

gdzie $n_k = 0, 1, 2, \dots$ jest liczbą fononów o wektorze falowym k . Wyrażenie $\hbar\omega_k$ opisuje energię pojedynczego fononu. Dowodów na kwantowanie energii drgań cieplnych sieci krystalicznej dostarczają badania niesprężystego rozpraszania neutronów.

Definicja 10.2

Fonon – kwant energii drgań sieci krystalicznej o właściwościach cząstki należący do grupy *bozonów* (cząstek o całkowitym spinie).

Temat 11. Widmo drgań sieci.

Jednym z ważnych zagadnień fizyki ciała stałego jest wyznaczenie energii drgań cieplnych kryształu. Energię tą możemy zapisać jako sumę energii po wszystkich rodzajach drgań w kryształach, które oznaczamy liczbą falową k i wskaźnikiem p określającym polaryzację

$$E = \sum_k \sum_p \langle n_{k,p} \rangle \hbar \omega_{k,p}, \quad (11.1)$$

gdzie:

$\langle n_{k,p} \rangle$ oznacza obsadzenie w stanie równowagi cieplnej dostępnych stanów fononami o liczbie falowej k ,

$\hbar \omega_k$ – energia fononu.

Ponieważ rozważana liczba stanów jest zwykle ogromna, wygodnie jest zastąpić sumowanie całką

$$E = \int D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega d\omega, \quad (\text{dla polaryzacji jednego rodzaju}) \quad (11.2)$$

gdzie $D(\omega)$ jest liczbą stanów (*modów*) drgań przypadających na jednostkowy przedział częstości wokół ω . Średnia liczba fotonów o energii $\hbar \omega$ jest opisana rozkładem Plancka (przypadek statystyki Bosego-Einsteina dla zerowego potencjału chemicznego)

$$\langle n(\omega) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}, \quad (11.3)$$

gdzie $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K jest stałą Boltzmanna. Celem dalszych obliczeń będzie znalezienie funkcji $D(\omega)$.

11.1. Gęstość stanów w liniowym kryształach monoatomowym

Rozważmy drgania w łańcuchu o długości L , składającym się z N jednakowych atomów rozmieszczonych w równych odległościach a . Wcześniej, wykorzystując cykliczne warunki brzegowe Borna-Karmana wyprowadzono wzór (8.19), podający możliwe wartości wektora falowego

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} = \frac{2\pi}{L} n. \quad (11.4)$$

Analogiczny wynik otrzymuje się także rozważając łańcuch $N + 1$ atomów, w którym krańcowe atomy numer 0 i N są unieruchomione.

Kolejne dozwolone wartości k_{n+1} i k_n różnią się zawsze o stałą

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L}. \quad (11.5)$$

Stąd gęstość stanów przypadających na jednostkowy przedział wartości liczby falowej wokół wartości k

$$W(k) = \frac{1}{\Delta k} = \begin{cases} \frac{L}{2\pi}, & \text{dla } |k| \leq \frac{1}{2a} \text{ (w I strefie Brillouina),} \\ 0, & \text{dla } |k| > \frac{1}{2a} \text{ (poza I strefą Brillouina).} \end{cases} \quad (11.6)$$

Liczba stanów w przedziale $(k, k + dk)$ jest dana wzorem

$$2 W(k) dk = D(\omega) d\omega, \quad (11.7)$$

gdzie mnożnik 2 wynika z dwóch możliwych wartości k (dodatniej i ujemnej) odpowiadających jednej wartości ω w związku dyspersyjnym $\omega(k)$. Ze wzorów (11.6) i (11.7) wynika, że

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega}. \quad (11.8)$$

Zależność dyspersyjna $\omega(k)$ została wyprowadzona wcześniej (Temat 8, wzór 8.17)

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} ka \right|. \quad (11.9)$$

Stąd

$$k = \frac{2}{a} \arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}}, \quad (11.10)$$

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{2}{a} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}, \quad (11.11)$$

gdzie $\omega_{\max}$ oznacza częstość maksymalną wynikającą ze wzoru (11.9)

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{K}{M}}. \quad (11.12)$$

Ostatecznie ze wzorów (11.8) i (11.11) otrzymujemy

$$D(\omega) = \frac{2L}{\pi a} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}. \quad (11.13)$$

W modelu Einsteina drgania sieci złożonej z N atomów rozpatruje się jako N niezależnych oscylatorów (dla jednego typu polaryzacji) o identycznych częstościach ω_E

$$D(\omega) = N \cdot \delta(\omega - \omega_E), \quad (11.14)$$

gdzie δ oznacza deltę Kroneckera. Model ten wykazuje słabą zgodność z danymi doświadczalnymi.

W modelu Debye'a zakłada się proporcjonalność częstości ω i liczby falowej k

$$\omega = v \cdot k, \quad (11.15)$$

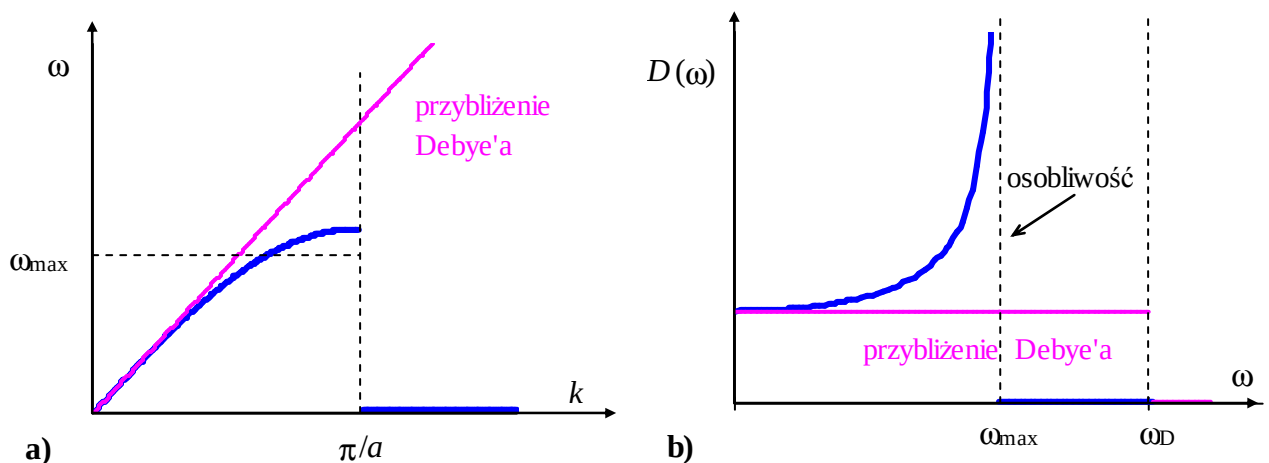
gdzie prędkość dźwięku $v = \text{const.}$ w całym przedziale częstości. Stąd i ze wzoru (11.8)

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{L}{\pi v}, & \text{dla } \omega \leq \pi v / a, \\ 0, & \text{dla } \omega > \pi v / a. \end{cases} \quad (11.16)$$

Częstość odcięcia ω_D w modelu Debye'a wynika z istnienia N stanów o wszystkich dozwolonych częstościach. Częstość ta różni się od częstości odcięcia $\omega_{\max}$ (11.12) dla rozwiązania dokładnego

$$\omega_D = \frac{N}{D(\omega \leq \omega_{\max})} = \frac{\pi v}{a} = \frac{\pi}{2} \omega_{\max} \quad (11.17)$$

Model ten sprawdza się najlepiej w niskich temperaturach. Porównanie rozwiązań dokładnych i otrzymanych dla przybliżenia Debye'a przedstawiono na wykresach na rys. 11.1.



Rys. 11.1. Porównanie rozwiązań dokładnych (11.9) i (11.13) z przybliżeniem Debye'a dla drgań liniowego łańcucha monoatomowego: **(a)** krzywa dyspersji, **(b)** gęstość stanów fononowych.

11.2. Gęstość stanów w liniowym kryształ diatomowym

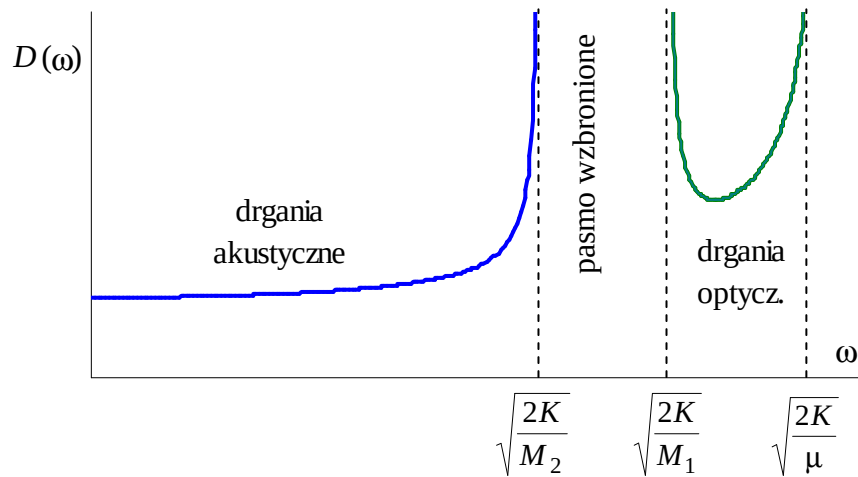
Rozpatrzmy jednowymiarową sieć Bravais'go z dwoma różnymi jonami o masach M_1 i M_2 w prymitywnej komórce elementarnej. Załóżmy, że każde dwa sąsiednie jony leżą w takiej samej odległości i połączone są wiązaniem o takiej samej sprężystości. Równanie krzywej dyspersji takiego układu zostało wyprowadzone wcześniej we wzorze (9.9)

$$\omega^2 = K \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{M_1 M_2}} \right], \quad (11.18)$$

a gęstość stanów fononowych można wyznaczyć ze wzoru

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega}. \quad (11.19)$$

Po wykonaniu odpowiednich przekształceń, które zostaną tutaj pominięte, otrzymuje się funkcję gęstości stanów $D(\omega)$ przedstawioną na rys. 11.2.



Rys. 11.2. Gęstość stanów fononowych w liniowym łańcuchu diatomowym.

11.3. Gęstość stanów w kryształ trójwymiarowym

Zastosujmy cykliczne warunki brzegowe Borna-Karmana dla trójwymiarowego kryształu w kształcie sześcianu o boku L o sieci prostej regularnej złożonego z N^3 komórek. Wektor falowy $\mathbf{k}$ jest wówczas określony wzorem

$$\exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = \exp\{i[k_x(x + L) + k_y(y + L) + k_z(z + L)]\}, \quad (11.20)$$

skąd otrzymujemy, że:

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{N\pi}{L}. \quad (11.21)$$

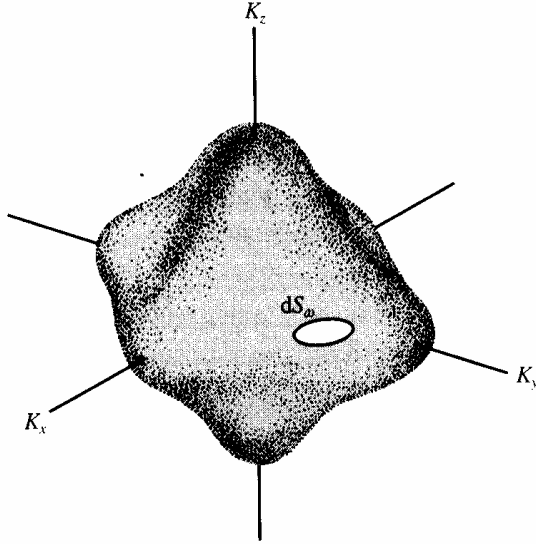
W przestrzeni $\mathbf{k}$ przypada więc jedna dozwolona wartość $\mathbf{k}$ na objętość $(2\pi/L)^3$. Stąd ilość stanów na jednostkę objętości

$$W(k) = \frac{1}{\Delta k^3} = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3. \quad (11.22)$$

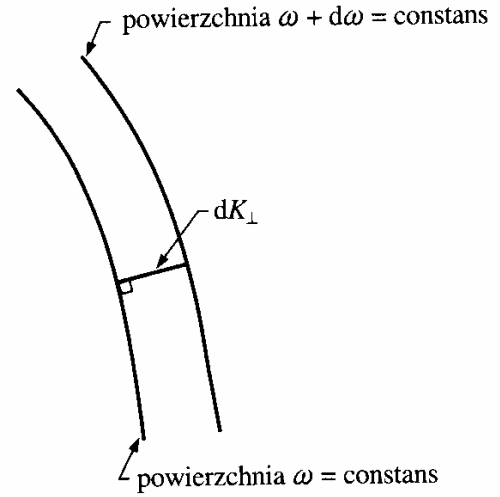
Liczba dozwolonych stanów w kryształ trójwymiarowym, dla których częstota fononów jest pomiędzy ω i $\omega + d\omega$

$$D(\omega)d\omega = \int_{\text{warstwa}} W(k) d^3 k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{warstwa}} d^3 k, \quad (11.23)$$

gdzie całkowanie następuje po objętości warstwy w przestrzeni $\mathbf{k}$, dla której częstość fononów zawiera się w przedziale ω i $\omega + d\omega$. Oznaczmy przez dS_ω element powierzchni o zadanej stałej częstości ω (rys. 11.3).



Rys. 11.3. Element powierzchni dS_ω w przestrzeni $\mathbf{k}$ odpowiadającej stałej częstości ω [2].



Rys. 11.4. Wielkość $dk_\perp$ jako odległości w przestrzeni $\mathbf{k}$ pomiędzy powierzchniami o stałych częstościach ω oraz $\omega + d\omega$ [2].

Element objętości warstwy $d^3 k$ możemy przedstawić jako walec o podstawie dS_ω i wysokości $dk_\perp$, która jest odległością pomiędzy powierzchniami o stałych częstościach ω oraz $\omega + d\omega$ (rys. 11.4), tak więc

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int dS_\omega dk_\perp. \quad (11.24)$$

Zarówno odległość $dk_\perp$ jak i gradient ω w przestrzeni $\mathbf{k}$ są prostopadłe do powierzchni $\omega = \text{const.}$, więc

$$d\omega = d\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \omega = |\nabla_{\mathbf{k}} \omega| dk_\perp, \quad (11.25)$$

gdzie gradient w przestrzeni $\mathbf{k}$ jest zdefiniowany jako

$$\nabla_{\mathbf{k}} = \left[\frac{\partial}{\partial k_x}, \frac{\partial}{\partial k_y}, \frac{\partial}{\partial k_z} \right]. \quad (11.26)$$

Element objętości w całce ze wzoru (11.24) jest więc równy

$$dS_\omega dk_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_g}, \quad (11.27)$$

gdzie v_g jest wartością prędkości grupowej fononu $v_g = |\nabla_{\mathbf{k}} \omega|$. Wzór (11.24) można więc przepisać w postaci

$$D(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{pow.}} \frac{dS_\omega}{v_g}, \quad (11.28)$$

gdzie całka jest liczona po powierzchni o stałej częstości ω w przestrzeni $\mathbf{k}$. Wynik ten odnosi się do jednej gałęzi zależności dyspersyjnej $\omega(k)$ związanej z jednym rodzajem polaryzacji.

Gęstość stanów w kryształ trójwymiarowym w **modelu Einsteina** jest opisana identycznie jak w kryształ jednowymiarowym, tzn. wzorem (11.14).

W modelu Debye'a zakłada się proporcjonalność $\omega(k) = v k$, tak więc prędkość dźwięku jest stała dla każdego rodzaju polaryzacji

$$v = v_g = \text{const.} \quad (11.29)$$

Gęstość stanów opisana ogólnym wzorem (11.28) upraszcza się do postaci

$$D(\omega) = \frac{1}{v_g} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{\text{pow.}} dS_\omega, \quad (11.30)$$

Powierzchnia stałej częstości ω w przestrzeni $\mathbf{k}$ przyjmuje w przybliżeniu Debye'a kształt sfery i całka w powyższym wzorze jest polem jej powierzchni

$$\int_{\text{pow.}} dS_\omega = 4\pi k^2 = \frac{4\pi\omega^2}{v^2}. \quad (11.31)$$

Ze wzorów (11.30) i (11.31) otrzymujemy

$$D(\omega) = \frac{\omega^2 L^3}{2\pi^2 v^3}, \quad (11.32)$$

przy czym wynik ten odnosi się do jednego rodzaju polaryzacji.

Jeżeli kryształ składa się z N komórek elementarnych, to całkowita liczba modów fononów akustycznych wynosi N dla jednego rodzaju polaryzacji. Liczbę modów możemy także obliczyć całkując gęstość stanów daną wzorem (11.32)

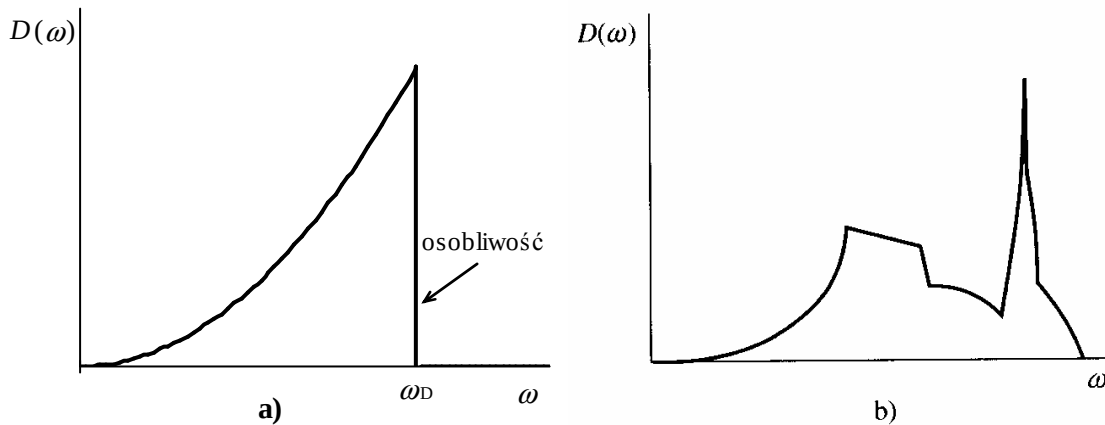
$$N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \frac{\omega_D^3 L^3}{6\pi^2 v^3}. \quad (11.33)$$

Stąd wynika istnienie skończonej *częstotliwości odcięcia* ω_D oraz odpowiadającego jej promienia k_D kuli Debye'a w przestrzeni $\mathbf{k}$

$$\omega_D = \left(6\pi^2 N \right)^{1/3} \frac{v}{L}, \quad (11.34)$$

$$k_D = \frac{\omega_D}{v} = \frac{\left(6\pi^2 N \right)^{1/3}}{L}. \quad (11.35)$$

W modelu Debye'a nie dopuszcza się drgań o wartościach wektora falowego większych od k_D . Dla częstości odcięcia $\omega = \omega_D$ rozkład stanów $D(\omega)$ w przybliżeniu Debye'a jest nieciągły, co nazywane jest *osobliwością Van Hove'a* (rys. 11.5).



Rys. 11.5. Zależność gęstości stanów od częstości: **(a)** przybliżeniu Debye'a, **(b)** w rzeczywistym kryształe [2].

Temat 12. Energia i ciepło właściwe kryształu (izolatora) - model Einsteina i model Debye'a.

Energię drgań cieplnych kryształu wyznaczymy ze wzoru

$$E = \int D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega d\omega, \quad (12.1)$$

gdzie $D(\omega)$ jest liczbą stanów (*modów*) drgań przypadających na jednostkowy przedział częstości wokół ω . Obsadzenie stanów dla fononów jest opisane statystyką Bosego-Einsteina:

$$\langle n(\omega) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (12.2)$$

12.1. Przybliżenie Einsteina

W modelu Einsteina drgania sieci złożonej z N atomów rozpatruje się jako N niezależnych oscylatorów (dla jednego typu polaryzacji) o identycznych częstościach ω_E . W sieci trójwymiarowej każdy oscylator może wykonywać drgania o trzech typach polaryzacji, więc

$$D(\omega) = 3N \cdot \delta(\omega - \omega_E). \quad (12.3)$$

Energia termiczna układu wynosi więc

$$E = 3N \langle n(\omega_E) \rangle \hbar \omega_E \quad (12.4)$$

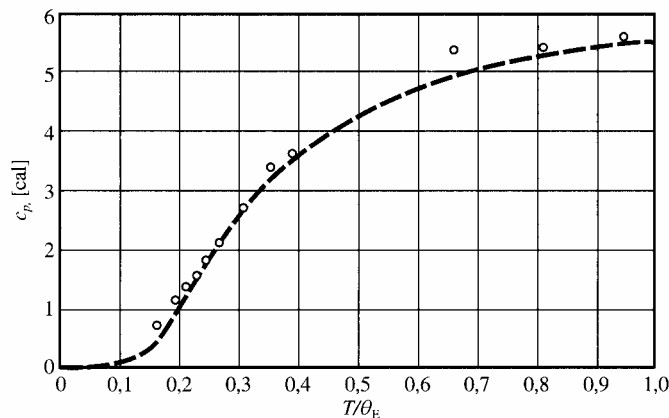
i po podstawieniu rozkładu Plancka (11.3) w miejsce $\langle n(\omega_E) \rangle$ otrzymujemy

$$E = \frac{3N \hbar \omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1}. \quad (12.5)$$

Stąd pojemność cieplna przy stałej objętości

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1\right]^2}. \quad (12.6)$$

- Dla wysokich temperatur pojemność cieplna dąży do stałej wartości $3Nk_B$, co jest zgodne z **prawem Dulonga-Petita** dla pierwiastków.
- W niskich temperaturach C_V według tego prawa jest proporcjonalne do $\exp(-\hbar \omega_E/k_B T)$, co jest niezgodne z wynikami doświadczalnymi, które wskazują na proporcjonalność do T^3 .



Rys. 12.1. Porównanie doświadczalnych i teoretycznych wartości ciepła właściwego diamentu $c_p = C_p/m$:
 (o) – wartości doświadczalne,
 (---) – obliczenia na podstawie modelu Einsteina dla $\theta_E = \hbar \omega_E/k_B = 1320$ K [2].

Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu C_P wynika z zależności

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 BVT, \quad (12.7)$$

gdzie: α – współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej, B – moduł sprężystości objętościowej, V – objętość. Dla większości ciał stałych $(C_P - C_V)/C_P$ nie przekracza rzędu 10^{-4} , więc można przyjąć $C_P \approx C_V$.

12.2. Przybliżenie Debye'a

Poprzednio wyznaczyliśmy (wzór 11.31), że gęstość stanów w przybliżeniu Debye'a dla jednej polaryzacji

$$D_1(\omega) = \frac{\omega^2 L^3}{2\pi^2 v^3}, \quad (12.8)$$

przy czym dozwolone stany kończą się na częstotliwości odcięcia

$$\omega_D = \left(6\pi^2 N\right)^{1/3} \frac{v}{L}. \quad (12.9)$$

Dla uproszczenia założmy, że prędkość fononu jest niezależna od jego polaryzacji, zatem dla wszystkich polaryzacji

$$D(\omega) = \frac{3\omega^2 L^3}{2\pi^2 v^3}. \quad (12.10)$$

Po podstawieniu wzorów (12.2) i (12.10) do (12.1) otrzymujemy

$$E = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{3\omega^2 L^3}{2\pi^2 v^3} \right) \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d\omega. \quad (12.11)$$

W przybliżeniu Debye'a prędkość dźwięku v jest stała i w takim przypadku

$$E = \frac{3L^3 \hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega = \frac{3L^3 k_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx, \quad (12.12)$$

gdzie

$$x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad (12.13)$$

$$x_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta}{T}. \quad (12.14)$$

Ostatnie równanie definiuje temperaturę Debye'a θ poprzez częstość odcięcia ω_D daną wzorem (12.9). Stąd

$$\theta \equiv \frac{\hbar v}{k_B L} \left(6\pi^2 N\right)^{1/3} \quad (12.15)$$

i równanie (12.12) możemy zapisać w postaci

$$E = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx. \quad (12.16)$$

Dla wysokich temperatur przedział całkowania $0 \dots x_D$ jest na tyle mały, że możemy zastosować przybliżenie $\exp(x) \approx 1 + x$. Wtedy

$$E \approx 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} x^2 dx = 3Nk_B T. \quad (12.17)$$

Stąd pojemność cieplna przy stałej objętości $V = L^3$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B. \quad (12.18)$$

Przypadek niskich temperatur

Ponieważ

$$\lim_{T \rightarrow 0} x_D = \infty, \quad (12.19)$$

zatem dla niskich temperatur można przesunąć do nieskończoności górną granicę całkowania

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp(x)-1} dx = \int_0^{\infty} x^3 \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-sx) dx = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15} \quad (12.20)$$

i wzory (12.16) i (12.17) upraszczają się do postaci

$$E \approx \frac{3\pi^4 Nk_B}{5\theta^3} T^4, \quad (12.21)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5\theta^3} T^3 \approx 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (12.22)$$

Ostatni wzór jest nazywany **prawem Debye'a** T^3 . Prawo to jest dość dobrze spełnione w niskich temperaturach. Charakterystyczna dla danego pierwiastka temperatura Debye'a typowo zmniejsza się w ramach danej grupy układu okresowego wraz ze wzrostem masy atomowej (Tabela 12.1).

Tabela 12.1. Temperatury Debye'a [K] dla wybranych pierwiastków [2].

grupa I		grupa IB		grupa IV	
Li	344	Cu	343	C (diament)	2230
Na	158	Ag	225	Si	645
K	91	Au	165	Ge	374

Temat 13. Rozszerzalność cieplna i przewodnictwo cieplne ciał stałych.

W temacie 8 wykazaliśmy przy wykorzystaniu warunków brzegowych Borna-Karmana, że wyraz liniowy w rozwinięciu energii potencjalnej w szereg potęgowy w funkcji odległości między atomami zeruje się i wyraz kwadratowy jest pierwszym niezerowym składnikiem szeregu. Przybliżenie polegające na obcięciu szeregu za wyrazem kwadratowym, zwane przybliżeniem harmonicznym, okazało się wystarczające np. do znalezienia związku dyspersyjnego $\omega(k)$, jednakże istnieje szereg zjawisk, których wyjaśnienie wymaga rozpatrzenia wpływu członów anharmonicznych – jest to między innymi rozszerzalność cieplna i rozpraszanie fononów na innych fononach będące przyczyną oporu cieplnego gazu fononowego.

13.1. Fononowe przewodnictwo cieplne ciał stałych

W ciałach stałych ciepło jest przenoszone przez fonony i swobodne elektrony. W metalach przewodnictwo elektronowe może być dominujące. Rozważmy zatem izolatory, w których za przewodnictwo cieplne odpowiedzialne są fonony.

Fonon o wektorze falowym $\mathbf{k}$ i częstotliwości ω oddziałuje z innymi cząstkami (fotony, neutrony, elektrony, inne fonony) jak cząstka o pędzie:

$$\mathbf{p} = \hbar \cdot \mathbf{k} \quad (13.1)$$

oraz energii

$$E = \hbar \cdot \omega. \quad (13.2)$$

Współrzędne fononu opisane są przez względne współrzędne położenia atomów. W konsekwencji, fonony nie są nośnikami pędu kryształu, tzn. wzbudzenie fononu w sieci krystalicznej nie wpływa na pęd całego kryształu liczony jako suma pędów wszystkich atomów. Z tego powodu pęd fononu nazywany jest **kwazipędem**. Wyjątkowa sytuacja występuje tylko w przypadku $k = 0$, który odpowiada jednorodnej translacji całego kryształu i z ruchem tym związany jest pewien niezerowy pęd.

Definicja 13.1

Współczynnik przewodnictwa cieplnego K [$\text{J}/(\text{m} \cdot \text{K})$] ciała stałego w warunkach ustalonego przepływu ciepła przez długi pręt zdefiniowany jest równaniem

$$J_U = -K \frac{dT}{dx}, \quad (13.3)$$

gdzie J_U jest strumieniem energii cieplnej [$\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] = [W/m^2], czyli energią przechodzącą przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu, dT/dx jest gradientem temperatury wzdłuż osi pręta x .

Gdyby nośniki energii rozchodziły się przez próbkę bez odchyień, to strumień ciepła byłby zależny nie od gradientu temperatury, lecz od różnicy temperatur na końcach próbki. Obserwowana w doświadczeniach zależność od gradientu wskazuje na to, że fonony dyfundują przez próbkę ulegając licznym zderzeniom.

Traktując fonony jak gaz zachowujący się zgodnie z założeniami modelu gazu doskonałego znajdziemy wyrażenie opisujące współczynnik przewodnictwa cieplnego. Rozważmy przemieszczenie pojedynczego fononu wzdłuż osi x , z miejsca o temperaturze $T + \Delta T$ do miejsca o temperaturze T . Cząstka ta odda energię $c\Delta T$, gdzie c oznacza ciepło właściwe liczone na jedną cząstkę. Analogicznie cząstka poruszająca się w przeciwną stronę pobierze energię $c\Delta T$, jednak kierunek transportu energii będzie w obu przypadkach taki sam. Wypadkowy strumień energii przenoszony przez wszystkie fonony wynosi więc

$$J_U = -nc \langle v_x \Delta T \rangle, \quad (13.4)$$

gdzie:

n jest koncentracją cząstek (liczbą cząstek na jednostkę objętości),

$v_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x}$ - składowa x prędkości paczki falowej (może różnić się od prędkości fazowej ω/k_x),

$\langle \dots \rangle$ oznacza wartość średnią,

znak „-” symbolizuje transport energii w kierunku spadku temperatury T .

Różnica temperatur ΔT dla odległości równej średniej drodze swobodnej fononu l_x wzdłuż osi x wynosi

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_x = \frac{dT}{dx} v_x \tau, \quad (13.5)$$

gdzie τ jest średnim czasem między zderzeniami. Ze wzorów (13.4) i (13.5) otrzymujemy

$$J_U = -n \langle v_x^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx}. \quad (13.6)$$

Dla ośrodka izotropowego oraz kryształu o symetrii regularnej

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle, \quad (13.7)$$

i wzór (13.6) przyjmuje postać

$$J_U = -\frac{1}{3} n \langle v^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx}. \quad (13.8)$$

Jeżeli prędkość fononów v jest stała (jak w przybliżeniu Debye'a), wzór (13.8) możemy zapisać

$$J_U = -\frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dx}, \quad (13.9)$$

gdzie:

$l = v \tau$ jest średnią drogą fononów między zderzeniami,

$C = nc$ jest pojemnością cieplną na jednostkę objętości.

Stąd współczynnik przewodnictwa cieplnego

$$K = \frac{1}{3} C v l. \quad (13.10)$$

Tabela 13.1. Przykładowe wartości liczbowe pojemności cieplnej na jednostkę objętości C , przewodnictwa cieplnego K i średniej drogi swobodnej l [2].

kryształ	$T [^{\circ}\text{C}]$	$C [\text{J}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})]$	$K [\text{J}/(\text{cm} \cdot \text{K})]$	$l [\text{\AA}]$
kwarc	0	2,00	0,13	40
	-190	0,55	0,50	540
NaCl	0	1,88	0,07	23
	-190	1,00	0,27	100

Długość średniej drogi swobodnej l jest określona przez dwa procesy:

- 1) rozpraszanie na innych fononach (zderzenia trójfononowe),
- 2) rozpraszanie na obiektach statycznych, w tym
 - rozpraszanie na ściankach kryształu,
 - rozpraszanie na defektach sieci.

1). Zderzenia trójfononowe.

We wszystkich procesach trójfononowych musi być zachowana energia

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3. \quad (13.11)$$

W sieciach periodycznych wszystkie niezależne wartości wektora falowego $\mathbf{k}$ leżą w pierwszej strefie Brillouina. Jeśli w wyniku zderzenia powstanie fonon o wektorze falowym leżącym poza I

strefą Brillouina, to musi być sprowadzony do I strefy przez dodanie wektora sieci odwrotnej $\mathbf{G}$. Stąd wynika, że można wyróżnić procesy trójfononowe dwóch rodzajów:

- 1.1). **Procesy normalne (N)** – w których zachowany jest pęd układu fononów, co można zapisać przy wykorzystaniu wektorów falowych fononów

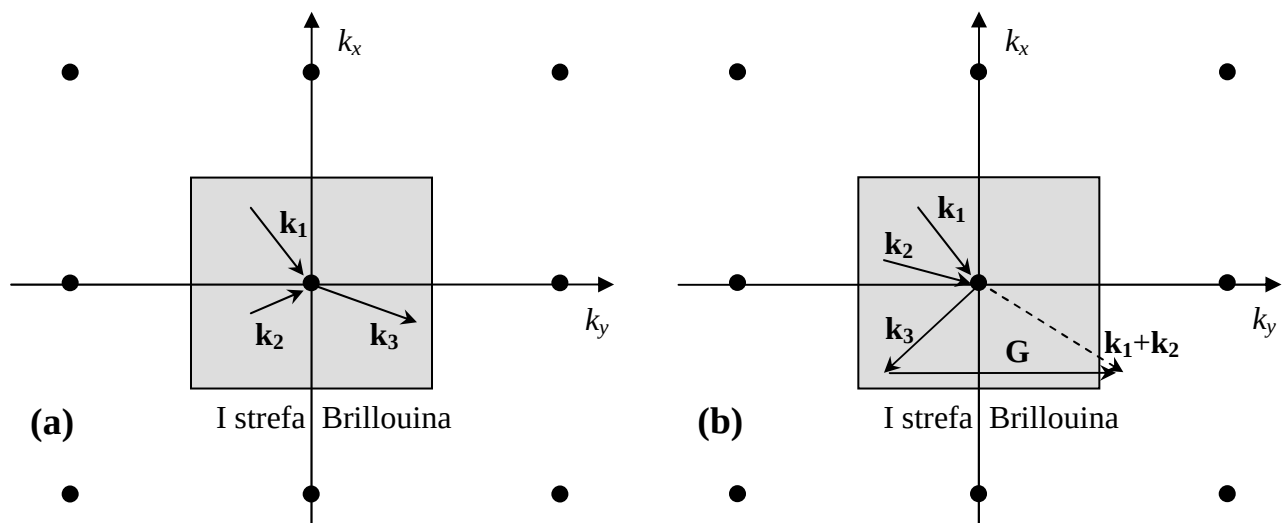
$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3. \quad (13.12)$$

Całkowity pęd gazu fononowego nie zmienia się w wyniku takich zderzeń. Średnia prędkość unoszenia fononów nie jest więc zaburzana przez procesy normalne i w konsekwencji nie mają one wpływu na przewodnictwo cieplne.

- 1.2). **Procesy przerzutu (U – ang. umklapp)** – Peierls odkrył procesy, w których wektor falowy nie jest zachowany, natomiast spełnione jest równanie

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}, \quad (13.13)$$

gdzie $\mathbf{G}$ jest wektorem sieci odwrotnej.



Rys. 13.1. Zderzenia fononów na przykładzie dwuwymiarowej sieci kwadratowej. Czarne punkty oznaczają węzły sieci odwrotnej. Kwadrat symbolizuje I strefę Brillouina w przestrzeni $\mathbf{k}$. (a) Proces normalny, (b) proces umklapp. Wektor sieci odwrotnej $\mathbf{G}$ ma długość $2\pi/a$, gdzie a jest stałą sieci kryształu.

W wysokich temperaturach $T \gg \theta$, gdzie θ jest temperaturą Debye'a daną wzorem (12.5), rozpraszanie fononów na obiektach statycznych jest mało istotne i znaczną część wszystkich procesów stanowią procesy U. Średnia droga swobodna fononów występująca we wzorze (13.10) jest więc średnią drogą swobodną dla procesów U (bez procesów N). Koncentracja fononów wzrasta ze wzrostem T i z teorii sprzężeń anharmonicznych wynika, że średnia droga swobodna

$$l \sim 1/T, \quad (13.14)$$

Ponieważ w wysokich temperaturach pojemność cieplna dąży do wartości stałej (prawo Dulonga i Petita)

$$C_V \approx 3nk_B, \quad (13.15)$$

można oczekiwać, że przewodność cieplna

$$K \sim 1/T, \quad (13.16)$$

co jest zgodne z wieloma wynikami doświadczalnymi.

2) rozpraszanie na obiektach statycznych.

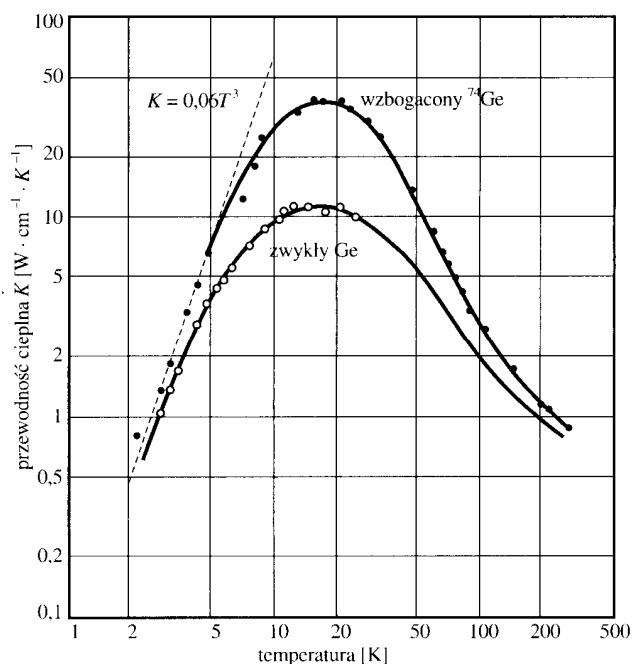
W niskich temperaturach $T \ll \theta$, średnia droga swobodna jest ograniczona głównie przez niedoskonałości sieci krystalicznej. Jeśli sieć nie jest silnie zdefektowana, to średnia droga

swobodna fononów l staje się porównywalna z szerokością próbki D . Wzór (13.10) przyjmuje więc następującą postać (z dokładnością do rzędu wartości)

$$K \approx C v D, \quad (13.17)$$

gdzie jedyną wielkością zależną od temperatury jest pojemność cieplna C . Wcześniej wykazaliśmy (temat 12), że pojemność cieplna w przybliżeniu Debye'a zmienia się jak T^3 i możemy oczekiwać analogicznej zależności dla współczynnika K , co zostało potwierdzone doświadczalnie.

Nawet w kryształach o idealnej strukturze mogą występować różne izotopy pierwiastków. Przypadkowy rozkład mas izotopów w sieci jest istotną przyczyną dodatkowego rozpraszania fononów, co powoduje obniżenie przewodnictwa cieplnego w porównaniu do kryształu czystego izotopowo. Przykładowe wyniki dla Ge o różnym składzie izotopowym pokazano na rys. 13.2.



Rys. 13.2. Przewodnictwo cieplne K germanu w funkcji temperatury T . Próbkę wzbogaconą zawiera 96% izotopu ^{74}Ge , naturalny german zawiera 20% ^{70}Ge , 27% ^{72}Ge , 8% ^{73}Ge , 37% ^{74}Ge i 8% ^{76}Ge . W niskich temperaturach dla próbki wzbogaconej otrzymujemy zależność $K = 0,06 T^3$ [2].

13.2. Rozszerzalność cieplna ciał stałych

Zapiszmy energię potencjalną atomów przesuniętych o x z położenia równowagi w postaci anharmonicznej

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4, \quad (13.18)$$

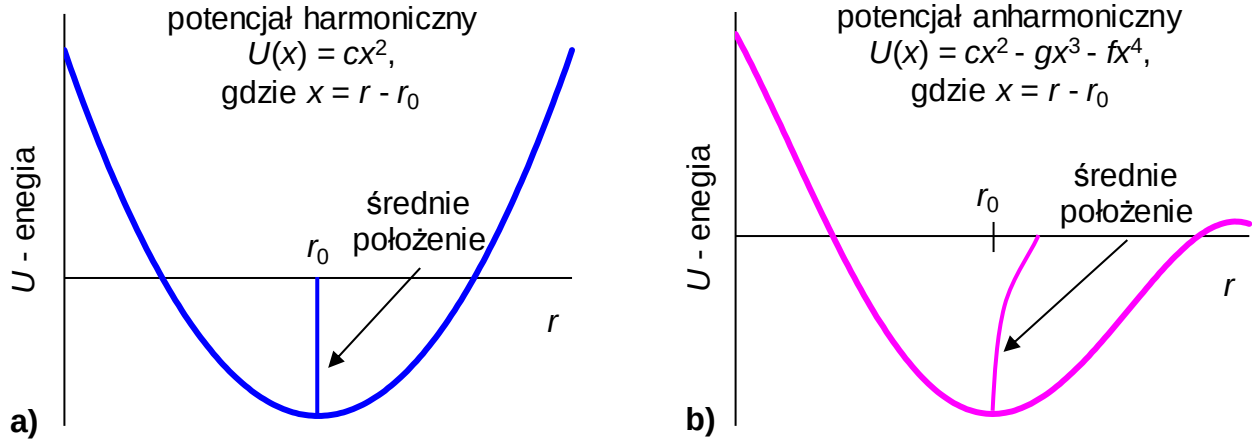
przy czym c , g i f mają wartości dodatnie. Wyraz gx^3 opisuje asymetrię wzajemnego odpychania atomów.

Według rozkładu Maxwella-Boltzmanna ułamek cząstek zajmujących stany o energii E_i wynosi

$$\frac{N_i}{N} = \frac{d_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i d_i \exp(-E_i/k_B T)}, \quad (13.19)$$

gdzie d_i jest współczynnikiem degeneracji stanów, czyli liczbą stanów o jednakowej energii E_i . Obliczmy średnią ważoną wychylenia x dla $d_i = \text{const.}$ stosując jako wagę statystyczną rozkład (13.19) przy braku degeneracji

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-U(x)/k_B T] dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-U(x)/k_B T] dx}. \quad (13.20)$$



Rys. 13.1. Energia potencjalna atomów w przybliżeniu (a) harmonicznym i (b) anharmonicznym.

Dla niezbyt dużych wychyleń wyrazy anharmoniczne są małe w porównaniu do wyrazu kwadratowego cx^2 i możemy rozwinąć wyrazy podcałkowe w (13.20) w szeregi

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-U(x)/k_B T] dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-cx^2}{k_B T}\right) x \exp\left(\frac{gx^3 + fx^4}{k_B T}\right) dx \approx \\ &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-cx^2}{k_B T}\right) \left(x + \frac{gx^4 + fx^5}{k_B T}\right) dx, \end{aligned} \quad (13.21)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-U(x)/k_B T] dx \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-cx^2}{k_B T}\right) dx \quad (13.22)$$

i następnie wykorzystać znane wartości całek

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = \begin{cases} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, & \text{dla } n = 0, \\ \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^{5/2}}, & \text{dla } n = 4, \\ 0, & \text{dla } n \text{ nieparzystego.} \end{cases} \quad (13.23)$$

Ostatecznie otrzymujemy

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T, \quad (13.24)$$

gdzie wyraz symetryczny fx^4 w szeregu potęgowym (13.18) okazuje się nieistotny.

Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej próbki jest zdefiniowany wzorem

$$\lambda = \frac{\Delta L}{L \Delta T} = \frac{N \Delta \langle x \rangle}{Na \Delta T} = \frac{\Delta \langle x \rangle}{a \Delta T}, \quad (13.25)$$

gdzie przez a oznaczono stałą sieci. Po podstawieniu wzoru (13.24) do (13.25) otrzymujemy

$$\lambda = \frac{3g}{4ac^2} k_B. \quad (13.26)$$

Związek ten można wykorzystać do wyznaczenia współczynnika anharmoniczności g na podstawie pomiarów rozszerzalności cieplnej.

Temat 14. Stany elektronowe w kryształach. Model elektronów swobodnych.

14.1. Model metali Drudego

W 1900 roku Paul Drude podał pierwszą teorię elektronów w metalach. Zakładała ona, że elektrony między zderzeniami poruszają się ruchem prostoliniowym i zderzają się tylko z jądrami. Ponadto założono, że rozkład prędkości elektronów swobodnych w metalu jest taki sam jak dla zwykłego gazu klasycznego, czyli jest to rozkład Maxwella-Boltzmannna.

Model ten przewidywał, że średnia energia kinetyczna elektronu w metalu wynosi

$$E(v) = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (14.1)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmannna, zaś m masą elektronu. Dane doświadczalne pokazywały jednak, że wkład elektronów do ciepła właściwego metali w temperaturze pokojowej jest około stukrotnie mniejszy od $(3/2)k_B$.

Niezgodność modelu Drudego z doświadczeniem udało się wyjaśnić dopiero gdy w 1925 pojawił się zakaz Puliego. Według tego zakazu w danym stanie kwantowym nie może znajdować się więcej niż jeden fermion, czyli cząstka o spinie połówkowym. Z zakazu Pauliego wynika statystyka Fermiego-Diraca, według której średnia liczba cząstek w stanie o energii $\mathcal{E}$ wynosi

$$f_{FD}(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (14.2)$$

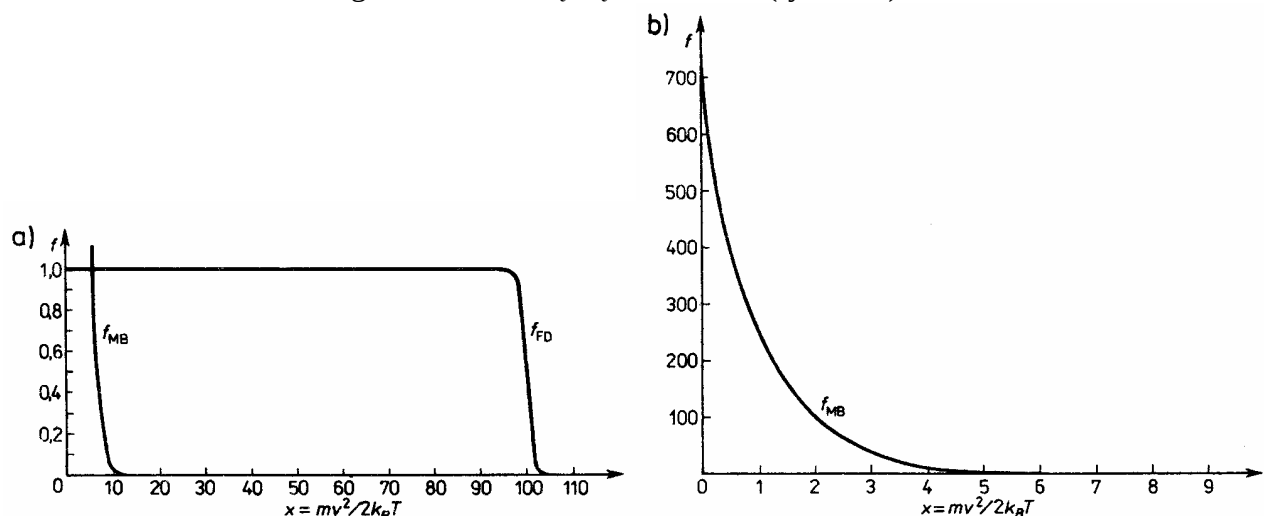
gdzie μ jest wielkością zwaną *potencjałem chemicznym*, która z dobrym przybliżeniem jest równa omówionej dalej *energii (poziomowi) Fermiego* $\mathcal{E}_F$. Energię Fermiego często wyraża się poprzez temperaturę Fermiego T_F (zazwyczaj rzędu dziesiątek tysięcy K)

$$\mathcal{E}_F = k_B T_F. \quad (14.3)$$

Według klasycznego rozkładu Maxwella-Boltzmannna liczba cząstek o energii $\mathcal{E}$ wynosi

$$f_{MB}(\mathcal{E}) = C \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right), \quad (14.4)$$

gdzie C jest stałą wynikającą z normowania rozkładu. Dla temperatur mniejszych od 10^3 K rozkład Maxwella i rozkład Fermiego-Diraca różnią się zasadniczo (rys. 14.1).



Rys. 14.1. (a) Rozkład Maxwella-Boltzmannna (f_{MB}) i rozkład Fermiego-Diraca (f_{FD}) w temperaturze pokojowej dla typowych wartości gęstości elektronów w metalu. (b) Powiększona część rozkładu Maxwella-Boltzmannna. Rozkład Fermiego-Diraca zlewa się z osią x .

14.2. Teoria metali Sommerfelda

Sommerfeld założył, że oddziaływania elektronów swobodnych w metalu z innymi cząstkami można zaniedbać. W przypadku, gdy na elektron swobodny nie działają żadne zewnętrzne pola funkcja falowa Ψ takiego elektronu dla poziomu o energii $\mathcal{E}$ spełnia stacjonarne równanie Schrödingera bez członu opisującego energię potencjalną

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \Psi(\mathbf{r}). \quad (14.5)$$

Rozwiązania równania (14.5) mają postać

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (14.6)$$

i odpowiadają im wartości własne energii

$$\mathcal{E}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (14.7)$$

Czynnik normujący w rozwiązaniu (14.6) został wybrany tak, by prawdopodobieństwo znalezienia elektronu gdziekolwiek w danej objętości metalu V było równe jedności:

$$\int_V |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1. \quad (14.8)$$

Wektor falowy $\mathbf{k}$ w rozwiązaniu (14.6) może być dowolny dopóki nie narzucimy dodatkowych warunków. Wektor ten jest związany z pędem elektronu $\mathbf{p}$

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (14.9)$$

oraz z prędkością

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}. \quad (14.10)$$

Dzięki związkom (14.9) i (14.10) energię (14.7) możemy zapisać w klasycznej postaci

$$\mathcal{E}(k) = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (14.11)$$

Założmy, że rozważany kryształ ma kształt sześcianu o boku L . Przyjmiemy periodyczne warunki brzegowe Borna-Karmana, które w trójwymiarowej przestrzeni sprowadzają się do sklejenia przeciwległych ścian kryształu

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z + L) &= \Psi(x, y, z), \\ \Psi(x, y + L, z) &= \Psi(x, y, z), \\ \Psi(x + L, y, z) &= \Psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (14.12)$$

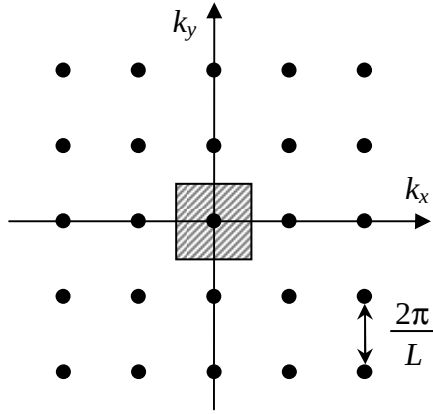
Uwzględnienie związków (14.12) w rozwiązaniu (14.6) powoduje ograniczenie dopuszczalnych wektorów $\mathbf{k}$ do dyskretnego zbioru spełniającego równanie

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1. \quad (14.13)$$

Stąd otrzymujemy wartości składowych wektora $\mathbf{k}$

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad (14.14)$$

gdzie n_x, n_y, n_z są liczbami całkowitymi.



Rys. 14.2. Zbiór punktów w dwuwymiarowej przestrzeni $\mathbf{k}$ o współrzędnych w postaci $k_x = 2\pi n_x/L$, $k_y = 2\pi n_y/L$. Zakreskowany kwadrat oznacza pole przypadające na jeden punkt zbioru równe $(2\pi/L)^2$. W przestrzeni trójwymiarowej objętość przypadająca na jeden punkt wynosi $(2\pi/L)^3$.

Ze wzorów (14.14) i rys. 14.2 wynika, że objętość przypadająca na jeden punkt w trójwymiarowej przestrzeni $\mathbf{k}$ wynosi $(2\pi/L)^3$. Odwrotność tej wartości wyraża liczbę dopuszczalnych wartości wektora $\mathbf{k}$ przypadających na jednostkę objętości w przestrzeni $\mathbf{k}$ i zwana jest *gęstością poziomów w przestrzeni $\mathbf{k}$*

$$D = \frac{V}{8\pi^3}. \quad (14.15)$$

Zgodnie z zakazem Pauliego z każdym punktem w przestrzeni $\mathbf{k}$ mogą być związane maksymalnie dwa stany elektronowe odpowiadające różnym wartościom spinu $\hbar/2$ lub $-\hbar/2$.

Konstrukcję N -elektronowego stanu podstawowego, odpowiadającego temperaturze $T = 0$ K, rozpoczniemy od umieszczenia dwóch elektronów w stanie $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, któremu odpowiada najniższa możliwa energia. Kolejne elektrony będziemy umieszczać zawsze na nieobsadzonych jeszcze stanach o najniższej energii. Ponieważ energia poziomu jednoelektronowego jest proporcjonalna do k^2 (wzór (14.7)), więc dla wielkich wartości N zapełniony obszar będzie bardzo zbliżony do kuli. Promień tej kuli będziemy nazywać *promieniem Fermiego* i oznaczać k_F . Liczbę wszystkich stanów N leżących wewnątrz kuli możemy wyrazić mnożąc objętość kuli przez gęstość poziomów (14.15)

$$N = 2 \left(\frac{4\pi k_F^3}{3} \right) \left(\frac{V}{8\pi^3} \right) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V, \quad (14.16)$$

przy czym mnożnik 2 wynika z liczby elektronów o jednej wartości wektora $\mathbf{k}$. Stąd otrzymujemy, że *gęstość elektronowa n* (liczba elektronów w jednostkowej objętości) jest związana z promieniem Fermiego zależnością

$$\boxed{n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}}. \quad (14.17)$$

Powierzchnia kuli Fermiego, oddzielająca poziomy obszar obsadzony od niezajętych, nosi nazwę *powierzchni Fermiego*. Stanom elektronowym na powierzchni Fermiego odpowiadają: *prędkość Fermiego p_F*

$$p_F = \hbar k_F, \quad (14.18)$$

energia Fermiego $\mathcal{E}_F$

$$\mathcal{E}_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad (14.19)$$

oraz prędkość Fermiego v_F

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m}, \quad (14.20)$$

która jest rzędu 1% prędkości światła.

Energię Fermiego $\mathcal{E}_F$ możemy przedstawić jako wielkość zależną tylko od gęstości elektronowej n , która jest charakterystyczna dla danego pierwiastka (Tabela 14.1). Ze wzorów (14.17) i (14.19) otrzymujemy

$$\mathcal{E}_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (14.19a)$$

Tabela 14.1. Gęstości elektronów swobodnych i energie Fermiego dla niektórych pierwiastków metalicznych. Energię Fermiego obliczono przyjmując $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg [1].

Pierwiastek (temperatura)	n [$10^{22}/\text{cm}^3$]	$\mathcal{E}_F$ [eV]
Cs (5K)	0,91	1,59
Li (78K)	4,70	4,74
Cu ($\sim 300\text{K}$)	8,47	7,00
Fe ($\sim 300\text{K}$)	17,0	11,1
Al ($\sim 300\text{K}$)	18,1	11,7
Be ($\sim 300\text{K}$)	24,7	14,3

Energia stanu podstawowego N elektronów jest sumą energii wszystkich poziomów jednoelektronowych leżących wewnątrz kuli Fermiego

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (14.21)$$

gdzie mnożnik 2 wynika z istnienia dwóch elektronów odpowiadających jednemu stanowi wektora $\mathbf{k}$. Dla wielkich wartości N powyższą sumę możemy przybliżyć całką

$$E = 2 \int_{k < k_F} D \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d\Omega, \quad (14.22)$$

gdzie gęstość stanów D w przestrzeni $\mathbf{k}$ jest dana wzorem (14.15), zaś $d\Omega$ jest elementem objętości w przestrzeni $\mathbf{k}$. Element objętości odpowiadający długościom wektora falowego z przedziału k , $k + dk$ jest sferą o promieniu k i grubości dk , stąd

$$d\Omega = 4\pi k^2 dk. \quad (14.23)$$

Po podstawieniu wzorów (14.15) i (14.23) do (14.22) otrzymujemy

$$\frac{E}{V} = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 m} \int_{k < k_F} k^4 dk = \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m}. \quad (14.24)$$

W celu wyznaczenia średniej energii na jeden elektron E/N w stanie podstawowym $T = 0$ podzielimy powyższy wynik przez gęstość elektronową n daną wzorem (14.17)

$$\boxed{\frac{E}{N} = \frac{E/V}{N/V} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m}}. \quad (14.25)$$

Wynik ten można także zapisać w postaci

$$\boxed{\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_F = \frac{3}{5} k_B T_F}, \quad (14.26)$$

gdzie $\mathcal{E}_F$ jest energią Fermiego daną wzorem (14.19), zaś T_F jest *temperaturą Fermiego*

$$T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{k_B}. \quad (14.27)$$

Wartości energii Fermiego $\mathcal{E}_F$ w metalach są rzędu kilku eV, zaś temperatury Fermiego rzędu 10^4 K. Wynik (14.25) jest zdecydowanie odmienny od energii przypadającej na jeden elektron, równej $(3/2)k_B T$ w klasycznym modelu Drudego.

Temat 15. Rozwinięcie Sommerfelda. Elektronowe ciepło właściwe.

Elektrony podlegają rozkładowi Fermiego-Diraca, według którego prawdopodobieństwo, że stan o energii $\mathcal{E}$ jest zajęty przez elektron wynosi

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (15.1)$$

gdzie wielkość μ jest znana pod nazwą *potencjału chemicznego*. W stanie podstawowym dla $T = 0$ (rozważonym w temacie 14) obsadzone są te i tylko te poziomy, których energie spełniają nierówność $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_F$. Funkcja rozkładu (15.1) musi więc spełniać warunek

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\mathcal{E}) = \begin{cases} 1, & \mathcal{E} \leq \mathcal{E}_F, \\ 0, & \mathcal{E} > \mathcal{E}_F. \end{cases} \quad (15.2)$$

Dla zgodności rozkładu (15.1) z granicą (15.2) konieczne jest więc, by

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \mathcal{E}_F, \quad (15.3)$$

natomiast dla $T > 0K$ potencjał chemiczny μ różni się od swej wartości $\mathcal{E}_F$ w temp. $0K$.

W przypadku $T > 0$ wkład elektronów do energii wewnętrznej U w przybliżeniu niezależnych elektronów jest sumą energii $\mathcal{E}(k)$ poziomów jednoelektronowych pomnożoną przez średnią liczbę elektronów na danym poziomie $f(\mathcal{E})$

$$U = 2 \sum_k \mathcal{E}(k) f(\mathcal{E}(k)), \quad (15.4)$$

gdzie mnożnik 2 wynika z istnienia dwóch elektronów o różnym spinie odpowiadających jednemu stanowi wektora $\mathbf{k}$, zaś związek energii $\mathcal{E}$ z wektorem falowym $\mathbf{k}$ jest opisany wprowadzonym wcześniej wzorem (14.11)

$$\mathcal{E}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (15.5)$$

Podobnie jak wcześniej dla stanu podstawowego (Temat 14) dokonany we wzorze (15.4) przejścia granicznego dla $N \rightarrow \infty$

$$U = 2 \int \frac{V}{8\pi^3} \mathcal{E}(\mathbf{k}) f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\Omega, \quad (15.6)$$

gdzie $V/8\pi^3 = D$ jest wyznaczoną wcześniej (rys. 14.2 i wzór (14.15) i) *gęstością dozwolonych poziomów w przestrzeni $\mathbf{k}$* , zaś $d\Omega$ jest elementem objętości w przestrzeni $\mathbf{k}$. Stąd gęstość energii $u = U/V$

$$u = \int \frac{1}{4\pi^3} \mathcal{E}(\mathbf{k}) f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\Omega. \quad (15.7)$$

Podobnie jak energię elektronów (15.4), możemy zapisać całkowitą liczbę elektronów N

$$N = 2 \sum_k f(\mathcal{E}(k)) \quad (15.8)$$

skąd po przejściu granicznym dla $N \rightarrow \infty$ otrzymamy gęstość elektronową $n = N/V$

$$n = \int \frac{1}{4\pi^3} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\Omega. \quad (15.9)$$

Całki we wzorach (15.7) i (15.9) mają ogólną postać

$$\int \frac{1}{4\pi^3} F(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\Omega, \quad (15.10)$$

gdzie $F(\mathcal{E}(\mathbf{k}))$ jest funkcją odpowiednią dla wyznaczanej wielkości u albo n . Wykorzystując fakt, że funkcja podcałkowa jest zależna od wektora $\mathbf{k}$ tylko poprzez energię $\mathcal{E}$ związaną z modułem wektora $\mathbf{k}$, możemy przedstawić element objętości w postaci sfery

$$d\Omega = 4\pi k^2 dk. \quad (15.11)$$

Następnie przejdziemy od zmiennej k do zmiennej $\mathcal{E}$ wykorzystując związek (15.5)

$$\int \frac{1}{4\pi^3} F(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\Omega = \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\pi^2} F(\mathcal{E}(\mathbf{k})) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathcal{E}) F(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (15.12)$$

gdzie

$$g(\mathcal{E}) = \begin{cases} \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2}}, & \mathcal{E} \geq 0, \\ 0, & \mathcal{E} < 0. \end{cases} \quad (15.13)$$

Wykorzystując wprowadzoną powyżej funkcję $g(\mathcal{E})$ całki ze wzorów (15.7) i (15.9) możemy teraz zapisać w postaci

$$u = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathcal{E}) \mathcal{E} f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (15.14)$$

oraz

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (15.15)$$

Obie powyższe całki mają postać

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (15.16)$$

a ich wyznaczenie jest dość złożone. Wprowadźmy funkcję $K(\mathcal{E})$ zdefiniowaną wzorem

$$K(\mathcal{E}) = \int_{-\infty}^{\mathcal{E}} H(\mathcal{E}') d\mathcal{E}', \quad (15.17)$$

skąd wynika, że

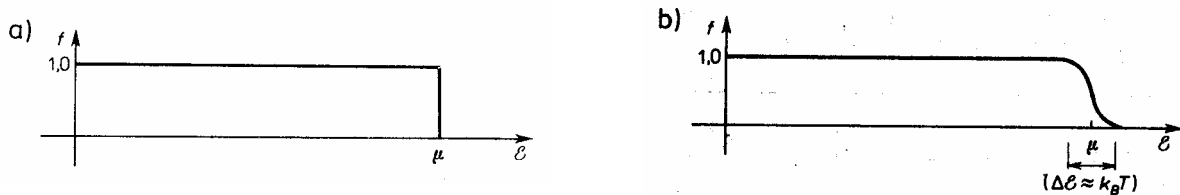
$$H(\mathcal{E}) = \frac{dK(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}}. \quad (15.18)$$

Do obliczenia całki (15.16) zastosujemy całkowanie przez części

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = [K(\mathcal{E}) f(\mathcal{E})]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} K(\mathcal{E}) \frac{\partial f(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E}. \quad (15.19)$$

Wyraz $K(\mathcal{E}) f(\mathcal{E})$ znika dla $\mathcal{E} \rightarrow -\infty$, bo $K(\mathcal{E}) \rightarrow 0$ przy $f(\mathcal{E}) = 1$, a także znika dla $\mathcal{E} \rightarrow +\infty$, bo funkcja $f(\mathcal{E})$ dąży do zera szybciej niż $K(\mathcal{E})$ do ∞ .

Zauważmy, że temperatura T w praktyce jest zwykle znacznie mniejsza od temperatury Fermiego T_F (14.27) przyjmującej wartości rzędu 10^4 K. Funkcja Fermiego $f(\mathcal{E})$ dana wzorem (15.1) dla temperatury pokojowej odchyła się znacząco od prostokątnego rozkładu dla $T = 0$ tylko w niewielkim otoczeniu wokół $\mathcal{E} = \mu$ o szerokości kilku $k_B T$ (rys. 15.1). Wartość całki (15.19) jest więc zdeterminowana zachowaniem się funkcji $K(\mathcal{E})$ w tym wąskim otoczeniu, gdyż tylko tam pochodna $\partial f / \partial \mathcal{E}$ różni się istotnie od zera.



Rys. 15.1. Funkcja Fermiego dana wzorem (15.1) dla pewnej ustalonej wartości μ oraz temperatur (a) $T = 0$, (b) $T = 0,01 \mu/k_B$.

Rozwińmy zależność $K(\mathcal{E})$ w szereg potęgowy wokół punktu $\mathcal{E} = \mu$ ograniczając się do trzech pierwszych wyrazów i wyrażmy pochodne funkcji K poprzez H zgodnie ze wzorem (15.18)

$$\begin{aligned} K(\mathcal{E}) &= K(\mu) + (\mathcal{E} - \mu) \left. \frac{dK(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu} + \frac{1}{2} (\mathcal{E} - \mu)^2 \left. \frac{d^2 K(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}^2} \right|_{\mathcal{E}=\mu} + \dots \approx \\ &\approx K(\mu) + (\mathcal{E} - \mu) H(\mu) + \frac{1}{2} (\mathcal{E} - \mu)^2 \left. \frac{dH(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu}. \end{aligned} \quad (15.20)$$

Po podstawieniu szeregu (15.20) do wzoru (15.19) otrzymujemy

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = -K(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} - H(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathcal{E} - \mu) \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial H}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathcal{E} - \mu)^2 \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E}, \quad (15.21)$$

gdzie $\partial f / \partial \mathcal{E}$ jest funkcją parzystą argumentu $(\mathcal{E} - \mu)$ i całka z funkcji nieparzystej $(\mathcal{E} - \mu)(\partial f / \partial \mathcal{E})$ względem $(\mathcal{E} - \mu)$ musi się zerować. Po zastosowaniu nowej zmiennej $x = (\mathcal{E} - \mu)/k_B T$ otrzymujemy

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = -K(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial x} dx - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial H}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu} (k_B T)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial f(x)}{\partial x} dx, \quad (15.22)$$

gdzie

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(x)}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{-e^x}{(e^x + 1)^2} dx = -1, \quad (15.23)$$

zaś ostatnia całka jest funkcją Riemanna znaną z tablic funkcji specjalnych

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial f(x)}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}. \quad (15.24)$$

Po podstawieniu wzorów (15.17), (15.23) i (15.24) szereg (15.22) upraszcza się do postaci

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial H}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu} \quad (15.25)$$

nazywanej *rozwinięciem Sommerfelda*. Możliwe jest wyznaczenie także wyrazów wyższego rzędu, jednakże dla temperatur pokojowych kolejne wyrazy różnią się o czynnik rzędu $(k_B T/m) \sim 10^{-4}$ i zwykle nie są istotne w obliczeniach.

Zastosujmy rozwinięcie (15.25) do gęstości energii (15.14) i gęstości elektronowej (15.15) przesuając przy tym dolną granicę całkowania do 0 w związku z zerowaniem się $g(\mathcal{E})$ dla $\mathcal{E} < 0$

$$u = \int_0^{\mu} g(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\mu \left. \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu} + g(\mu) \right], \quad (15.26)$$

$$n = \int_{-\infty}^{\mu} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu}. \quad (15.27)$$

Dalej pokażemy, że wartość potencjału chemicznego μ ze wzrostem temperatury bardzo nieznacznie odbiega od swej wartości $\mathcal{E}_F$ dla $T = 0$. Stąd całki takie jak we wzorach (15.26) i (15.27) możemy rozwinąć jako

$$\int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \approx \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_F} H(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + (\mu - \mathcal{E}_F) H(\mathcal{E}_F) \quad (15.28)$$

otrzymując

$$u = \int_0^{\mathcal{E}_F} g(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} + (\mu - \mathcal{E}_F) \mathcal{E}_F g(\mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\mu \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \Big|_{\mathcal{E}=\mu} + g(\mu) \right], \quad (15.29)$$

$$n = \int_0^{\mathcal{E}_F} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + (\mu - \mathcal{E}_F) g(\mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \Big|_{\mathcal{E}=\mu}. \quad (15.30)$$

W metalach gęstość elektronowa n jest stała, więc wartość n we wzorze (15.30) musi być równa całce oznaczającej gęstość dla $T = 0$

$$0 = (\mu - \mathcal{E}_F) g(\mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \Big|_{\mathcal{E}=\mu}, \quad (15.31)$$

skąd otrzymujemy

$$\mu = \mathcal{E}_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{(k_B T)^2}{g(\mathcal{E}_F)} \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \Big|_{\mathcal{E}=\mu}, \quad (15.32)$$

a po rozwinięciu $g(\mathcal{E})$ i $g(\mathcal{E}_F)$ według wzoru (15.13)

$$\boxed{\mu = \mathcal{E}_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right)^2 \right]}. \quad (15.33)$$

Dla temperatur pokojowych wyraz zależny od temperatury jest rzędu 10^{-4} .

Związek (15.31) wykorzystamy także do uproszczenia wzoru (15.29) podstawiając przy tym $\mu = \mathcal{E}_F$ do wyrazów o najmniejszych wartościach

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\mathcal{E}_F), \quad (15.34)$$

gdzie u_0 jest gęstością w stanie podstawowym przy $T = 0$. Stąd ciepło właściwe gazu elektronowego w metalu

$$\boxed{c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\mathcal{E}_F)}. \quad (15.35)$$

W szczególnym przypadku elektronów swobodnych gęstość elektronowa $n = N/V$ jest opisana wyprowadzonym wcześniej wzorem (14.17), zaś energia Fermiego $\mathcal{E}_F$ wzorem (14.19). Wykorzystując te wzory oraz rozwinięcie funkcji $g(\mathcal{E}_F)$ według wzoru (15.13) można pokazać, że

$$g(\mathcal{E}_F) = \frac{3n}{2\mathcal{E}_F}. \quad (15.36)$$

Podstawiając wzór (15.36) do (15.35) otrzymamy

$$\boxed{c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) n k_B}. \quad (15.37)$$

Przewidywana liniowa zależność elektronowego ciepła właściwego metali od temperatury jest jedną z ważniejszych konsekwencji statystyki Fermiego-Diraca (15.1). Dla temperatury pokojowej rezultat ten jest mniejszy około 100 razy od stałej wartości $c_v = 3nk_B/2$ wynikającej z zastosowania rozkładu Maxwella-Boltzmanna do elektronów w klasycznej teorii metali Drudego.

W metalach, oprócz elektronów, także drgania jonów wnoszą swój wkład do całkowitego ciepła właściwego i wkład ten jest dominujący w wysokich temperaturach. W niskich temperaturach jonowe ciepło właściwe jest opisane prawem Debye'a T^3 (12.22) i wraz ze spadkiem temperatury spada poniżej ciepła elektronowego, które maleje jedynie liniowo. Całkowite ciepło właściwe metalu w niskich temperaturach ma zatem postać

$$c_v = \gamma T + AT^3. \quad (15.38)$$

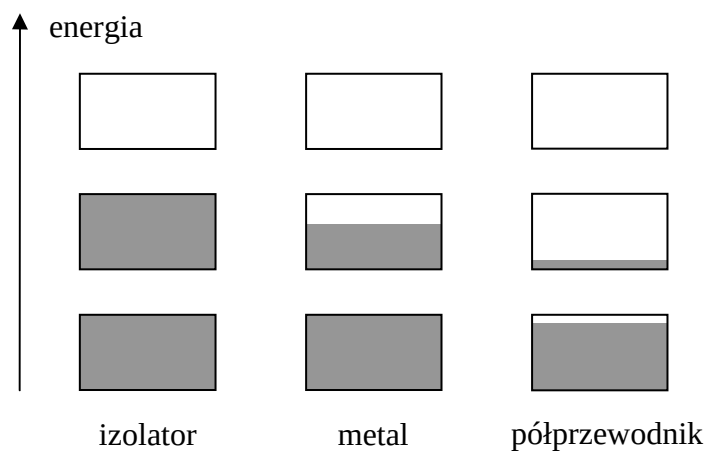
Człon liniowy i sześcienny stają się porównywalne dla temperatur rzędu kilku kelwinów. Stałe γ i A można dopasować do danych doświadczalnych jako współczynniki prostej wykreślonej we współrzędnych c_v/T oraz T^2

$$\frac{c_v}{T} = \gamma + AT^2. \quad (15.39)$$

Temat 16. Model elektronów prawie swobodnych.

16.1. Braki modelu elektronów swobodnych

Model elektronów swobodnych pozwala dość dobrze opisać np. ciepło właściwe, przewodność cieplną i rozszerzalność cieplną. Model ten nie wyjaśnia jednak skąd biorą się obserwowane różnice między metalami, półprzewodnikami i izolatorami. W tym celu konieczne jest uwzględnienie periodycznej struktury kryształu, co prowadzi do periodycznie zmieniającego się potencjału, w którym poruszają się elektrony w kryształach. Najważniejszą cechą rozszerzonego modelu jest przewidywanie **pasm energetycznych** elektronów, rozdzielonych **przerwami wzbronionymi**. Kryształ jest izolatorem gdy dozwolone pasma energetyczne są całkowicie puste albo całkowicie obsadzone. Jeżeli jedno z pasm dozwolonych jest wypełnione częściowo, to kryształ zachowuje się jak metal. W przypadku gdy jedno lub dwa pasma są obsadzone tylko w nieznacznym stopniu albo w bardzo małym stopniu nie obsadzone kryształ jest półprzewodnikiem.



Rys. 16.1. Schematyczne obsadzenie dozwolonych pasm energii dla izolatora, metalu i półprzewodnika. Obszary pocienione oznaczają poziomy obsadzone przez elektrony.

16.2. Rachunek zaburzeń niezależnych od czasu dla stanów zdegenerowanych

Niech $\hat{H}_0$ będzie hamiltonianem układu niezaburzonego. Równanie Schrödingera bez czasu dla układu niezaburzonego ma postać

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}. \quad (16.1)$$

Założmy, że równanie (16.1) zostało już rozwiązane i znane są wartości własne $E_n^{(0)}$ oraz odpowiadające im funkcje własne. W dalszych rozważaniach dopuścimy **degenerację stanów**, tzn. przyjmujemy, że jednej wartości własnej $E_n^{(0)}$ może odpowiadać wiele różnych funkcji własnych $\psi_{n1}^{(0)}, \psi_{n2}^{(0)}, \dots, \psi_{nm}^{(0)}$. Dowolną funkcję falową $\psi_n^{(0)}$ układu o energii $E_n^{(0)}$ można przedstawić w postaci kombinacji liniowej funkcji własnych

$$\psi_n^{(0)} = \sum_j a_{nj} \psi_{nj}^{(0)}. \quad (16.2)$$

Równanie Schrödingera dla układu, w którym hamiltonian ulega niewielkiemu zaburzeniu $\lambda \hat{H}'$ przyjmie postać

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n. \quad (16.3)$$

Funkcję falową oraz wartości własne w równaniu (16.3) rozwijamy w szeregi potęgowe względem parametru λ , przy czym ograniczymy się tutaj do poprawek pierwszego rzędu

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)}, \quad (16.4)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}. \quad (16.5)$$

Ponieważ nie wiemy którą funkcję własną $\psi_{nj}^{(0)}$ wybrać we wzorze (16.4) jako $\psi_n^{(0)}$, weźmiemy ich kombinację liniową. Po podstawieniu wzorów (16.2), (16.4) i (16.5) do równania (16.3) otrzymujemy

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') \left(\sum_j a_{nj} \psi_{nj}^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} \right) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}) \left(\sum_j a_{nj} \psi_{nj}^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} \right). \quad (16.6)$$

Ponieważ równanie musi być spełnione dla dowolnej wartości parametru λ , więc wyrazy stojące przy λ muszą być równe

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \sum_j a_{nj} \psi_{nj}^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \sum_j a_{nj} \psi_{nj}^{(0)}. \quad (16.7)$$

Stąd, po pomnożeniu lewych stron przez $\psi_{ni}^{(0)*}$ i scałkowaniu po całej przestrzeni otrzymujemy

$$\int \psi_{ni}^{(0)*} \hat{H}_0 \psi_n^{(1)} d^3 r - E_n^{(0)} \int \psi_{ni}^{(0)*} \psi_n^{(1)} d^3 r = \int \psi_{ni}^{(0)*} \left[(E_n^{(1)} - \hat{H}') \sum_j a_{nj} \psi_{nj}^{(0)} \right] d^3 r. \quad (16.8)$$

Z hermitowskiego charakteru operatora $\hat{H}_0$ oraz z równania Schrödingera dla stanu niezaburzonego (16.1) wynika związek

$$\int \psi_{ni}^{(0)*} \hat{H}_0 \psi_n^{(1)} d^3 r = \int (\hat{H}_0 \psi_{ni}^{(0)})^* \psi_n^{(1)} d^3 r = E_n^{(0)} \int \psi_{ni}^{(0)*} \psi_n^{(1)} d^3 r, \quad (16.9)$$

co oznacza, że lewa strona równania (16.8) musi się zerować. Ponadto zakładając ortonormalność funkcji $\psi_{ni}^{(0)*}$ otrzymujemy

$$\int \psi_{ni}^{(0)*} \psi_{nj}^{(0)} d^3 r = \delta_{ij}. \quad (16.10)$$

W rezultacie wzór (16.8) redukuje się do postaci

$$\sum_j (H'_{ij} - E_n^{(1)} \delta_{ij}) a_{nj} = 0, \quad (16.11)$$

gdzie H'_{ij} jest nazywane *elementem macierzowym operatora $\hat{H}'$*

$$H'_{ij} = \int_{R^3} \psi_{ni}^{(0)*} \hat{H}' \psi_{nj}^{(0)} d^3 r. \quad (16.12)$$

Wzór (16.11) przedstawia układ równań jednorodnych, który posiada niezerowe rozwiązania a_{nj} jedynie wtedy, gdy wyznacznik z macierzy współczynników jest równy zero

$$\det [H'_{ij} - E_n^{(1)} \delta_{ij}] = 0, \quad (16.13)$$

co po rozwinięciu macierzy można zapisać

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & H'_{13} & \dots \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & H'_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (16.14)$$

Jest to tzw. *równanie wiekowe*, które umożliwia wyznaczenie poprawek energii $E_n^{(1)}$. W ostatecznym wyniku przyjmujemy $\lambda = 1$ i otrzymujemy wartości własne energii $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$.

16.3. Model elektronów prawie swobodnych

Rozważmy najpierw model elektronów prawie swobodnych w kryształach jednowymiarowym. Określonej wartości energii elektronu $E^{(0)}$ bez uwzględnienia poprawki od potencjału zaburzającego

$$E^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (16.15)$$

odpowiadają dwie wartości liczby falowej k i $-k$, a zatem również dwie funkcje falowe dla elektronów poruszających się w prawo i w lewo osi x

$$\psi_1 = \frac{1}{L^{1/2}} e^{ikx}, \quad (16.16)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{L^{1/2}} e^{-ikx}, \quad (16.17)$$

gdzie L jest długością kryształu. Równanie wiekowe (16.14) przyjmuje teraz postać

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \quad (16.18)$$

gdzie elementy macierzowe

$$H'_{ij} = \int_0^L \psi_i^*(x) V(x) \psi_j(x) dx, \quad (16.19)$$

zaś $V(x)$ jest okresowym potencjałem oddziaływania elektronu z siecią dodatnich jonów o stałej a

$$V(x+a) = V(x) \quad \text{i} \quad \int_0^a V(x) dx = 0. \quad (16.20)$$

Podstawiając funkcje falowe (16.16) i (16.17) do wzoru (16.19) otrzymujemy, że diagonalne elementy macierzowe zerują się ze względu na okresowość potencjału

$$H'_{11} = H'_{22} = \frac{1}{L} \int_0^L V(x) dx = \frac{1}{L} \int_0^{Na} V(x) dx = 0, \quad (16.21)$$

zaś nediagonalne elementy macierzowe są różne od zera

$$H'_{12} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-2ikx} V(x) dx, \quad (16.22a)$$

$$H'_{21} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{+2ikx} V(x) dx. \quad (16.22b)$$

Po podstawieniu wzoru (16.21) do równania wiekowego (16.18) otrzymujemy

$$(E_n^{(1)})^2 = H'_{12} H'_{21} \quad (16.23)$$

i celem dalszych przekształceń będzie wyznaczenie H'_{12} i H'_{21} . Potencjał $V(x)$ ze względu na jego okresowość rozwinieśmy w szereg Fouriera

$$V(x) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} C_q \exp\left(\frac{2\pi i q x}{a}\right), \quad (16.24)$$

przy czym $C_0 = 0$, a jest stałą sieci. Ponadto z warunku Borna-Karmana $\psi_j(x) = \psi_j(x+L)$ i funkcji falowych (16.16) i (16.17) wynika, że liczba falowa może przyjmować tylko wybrane wartości

$$k = \frac{2\pi}{L} n = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad n \in \mathbb{C}. \quad (16.25)$$

Po podstawieniu wzorów (16.24) i (16.25) do (16.22a) otrzymujemy

$$H'_{12} = \frac{1}{L} \int_0^L \exp\left(-2i \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} x\right) \left[\sum_{q=-\infty}^{+\infty} C_q \exp\left(\frac{2\pi i q x}{a}\right) \right] dx =$$

$$= \frac{1}{L} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \int_0^L C_q \exp \left[\frac{2\pi i x}{a} \left(-2 \frac{n}{N} + q \right) \right] dx. \quad (16.26)$$

W ostatniej sumie zerują się wszystkie całki z funkcji o okresie będącym całkowitą wielokrotnością a . Niezerowe pozostają tylko całki z funkcji stałych dla

$$q = 2 \frac{n}{N}, \quad (16.27)$$

przy czym dla wymaganych całkowitych wartości n i $q \neq 0$ związek może być spełniony tylko dla n będącego całkowitą wielokrotnością $N/2$. Ze wzorów (16.25)-(16.27) wynika więc, że niezerowa wartość $H'_{12} = C_q$ pojawia się tylko dla liczb falowych

$$k = \frac{\pi}{a} q, \quad q \in \mathbf{C} \text{ i } q \neq 0, \quad (16.28)$$

co odpowiada granicom stref Brillouina. Analogiczne postępowanie przeprowadzone dla elementu H'_{21} prowadzi także do warunku (16.28). Wartość pierwszej poprawki do energii elektronu wynosi

$$E_n^{(1)} = \pm |H'_{12}| = \pm |H'_{21}| = \pm |C_q|. \quad (16.29)$$

Poprawka ta pojawia się tylko na granicach stref Brillouina, gdzie całkowita energia elektronu zmienia się skokowo pomiędzy wartościami

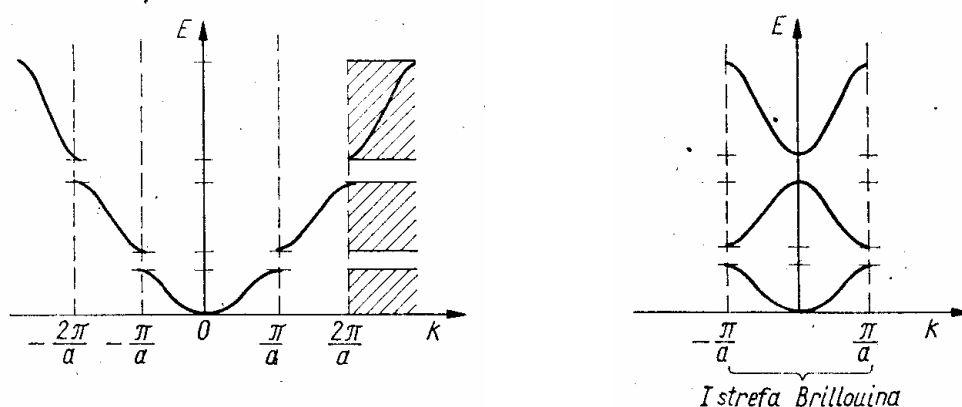
$$E = E^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi q}{a} \right)^2}{2m} \pm |C_q|. \quad (16.30)$$

Tak więc na samej granicy strefy szerokość przerwy energetycznej ma wartość

$$\Delta E = E_+ - E_- = 2|C_q|. \quad (16.31)$$

Zależność $E(k)$ wynikająca z modelu elektronów prawie swobodnych została przedstawiona na rys. 16.2.a. Zależność ta jest paraboliczna jak dla elektronów swobodnych $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ za wyjątkiem nieciągłości na granicach stref, gdzie obowiązuje wzór (16.30). W otoczeniu punktów nieciągłości nie można stosować drugiego przybliżenia rachunku zaburzeń.

W przypadku jednowymiarowym odcinek $(-\pi/a, +\pi/a)$ wyznacza I strefę Brillouina. Wartości wektora $\mathbf{k}$ spoza tej strefy można zredukować do I strefy przez dodanie pewnego wektora sieci odwrotnej. Po redukcji przedstawionej na rys. 16.2.b otrzymujemy szereg pasm energii pooddzielanych przedziałami energii wzbronionych, równymi kolejno $2|C_1|, 2|C_2|, \dots$.



(a) bez redukcji do I strefy Brillouina,

(b) po redukcji.

Rys. 16.2. Wykres zależności energii elektronu E od jego liczby falowej k przewidywanej na podstawie modelu elektronów prawie swobodnych dla kryształu jednowymiarowego [3].

Rozważmy teraz model elektronów prawie swobodnych dla kryształu trójwymiarowego. Danej energii $E^{(0)}$ odpowiada nieskończenie wiele wektorów $\mathbf{k}$

$$E^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2, \quad (16.32)$$

przy czym dla ustalonego kierunku fali możliwe są dwa przypadki $\mathbf{k}$ oraz $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$, odpowiadające falom rozchodzącym się w przeciwne strony

$$\psi_1 = \frac{1}{V^{1/2}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad \psi_2 = \frac{1}{V^{1/2}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (16.33)$$

Potencjał oddziaływania elektronu z siecią ma periodyczność sieci, zatem można go rozwinąć w szereg Fouriera

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (16.34)$$

gdzie sumowanie przebiega po wektorach $\mathbf{G}$ sieci odwrotnej i $V_0 = 0$. Elementy macierzowe

$$H'_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \int \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] V(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (16.35)$$

są różne od zera wtedy i tylko wtedy, gdy

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{G}, \quad \mathbf{G} \neq 0. \quad (16.36)$$

Biorąc pod uwagę, że $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ można zapisać warunek (16.36) w postaci obejmującej obie fale o przeciwnych wektorach falowych

$$\boxed{\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k} \pm \mathbf{G})^2}. \quad (16.37)$$

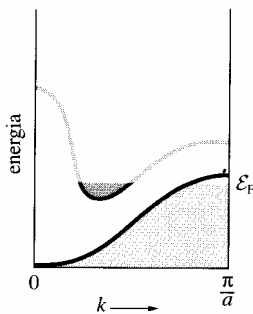
Otrzymany warunek opisuje granice stref Brillouina, na których pojawiają się nieciągłości energii elektronu, a szerokości przerw energetycznych wynoszą

$$\Delta E = E_+ - E_- = 2|V_{\mathbf{G}}|. \quad (16.38)$$

Warunek (16.37) pokrywa się z warunkiem Bragga dla dyfrakcji promieni X lub neutronów na kryształach, przy czym wektory $\mathbf{k}$ i $\mathbf{k}'$ odpowiadają fali padającej i odbitej. Nieciągłość energii jest więc związana z odbiciem elektronów od płaszczyzn sieciowych, które są prostopadłe do wektorów $\mathbf{G}$ sieci odwrotnej.

Cykliczne warunki brzegowe Borna-Karmana prowadzą dla N atomowej próbki do N dozwolonych stanów energetycznych w ramach jednej strefy Brillouina, której odpowiada jedno pasmo dozwolonych energii. Biorąc pod uwagę dwie możliwe wartości spinu elektronu otrzymujemy $2N$ niezależnych stanów w każdym paśmie. Tak więc pasma energetyczne mogą być całkowicie zapełnione albo puste tylko w kryształach atomów o parzystej liczbie elektronów walencyjnych. W takiej sytuacji przyłożenie pola elektrycznego nie może doprowadzić do zmian wektorów falowych elektronów, czyli kryształ okazuje się być izolatorem (np. diament).

W przypadku sieci trójwymiarowej może dojść do zróżnicowania kształtu i zakresu pasm energetycznych w różnych kierunkach w przestrzeni $\mathbf{k}$, co w rezultacie prowadzi do zachodzenia pasm na siebie w skali energii (rys. 16.3). Elektrony o energiach z obszaru nakładania mogą wówczas przechodzić między pasmami w wyniku zderzeń, co umożliwia przewodzenie prądu. Znaczne nakładanie pasm powoduje, że np. berylownce należące do II grupy układu okresowego stają się metalami.



Rys. 16.3. Przykład nakładania się pasm w metalu lub półmetal o parzystej wartościowości [2].

16.4. Granice stref Brillouina jako obszary nieciągłości energii

W rozdziale 16.3 pokazano, że model elektronów prawie swobodnych prowadzi do nieciągłości energii elektronu w przestrzeni $\mathbf{k}$ w miejscach spełniających warunek

$$\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k} \pm \mathbf{G})^2, \quad (16.39)$$

gdzie $\mathbf{G}$ jest wektorem sieci odwrotnej. Każdy wektor $\mathbf{G}$ jest prostopadły do odpowiedniej płaszczyzny sieciowej. Warunek (16.39) możemy przekształcić do postaci

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \pm G^2. \quad (16.40)$$

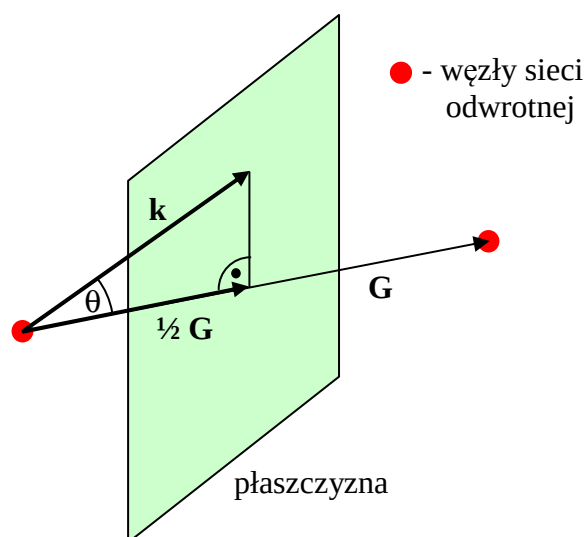
Ponieważ dla każdego wektora sieci odwrotnej $\mathbf{G}$ istnieje wektor $-\mathbf{G}$, który jest także wektorem tej sieci, związek (16.40) możemy zapisać prościej

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2. \quad (16.41)$$

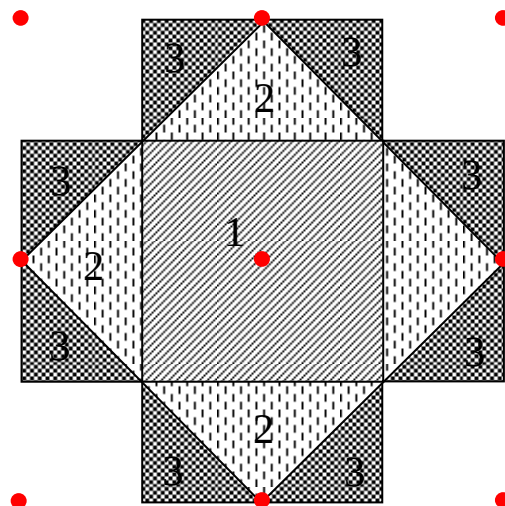
Stąd, po przedstawieniu iloczynu skalarnego w postaci $\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = |\mathbf{k}| |\mathbf{G}| \cos \theta$, otrzymujemy

$$|\mathbf{k}| \cos \theta = \frac{1}{2} |\mathbf{G}|, \quad (16.42)$$

gdzie θ jest kątem pomiędzy wektorami $\mathbf{k}$ oraz $\mathbf{G}$. Łatwo zauważyć, że końce wektorów $\mathbf{k}$ spełniających równanie (16.42) leżą na płaszczyźnie prostopadłej do danego wektora $\mathbf{G}$ i przechodzącej przez środek tego wektora (rys. 16.4).



Rys. 16.4. Płaszczyzna wyznaczona przez końce wektorów $\mathbf{k}$ spełniających równanie (16.42).



Rys. 16.5. Ilustracja pojęcia pierwszej i dalszych stref Brillouina na przykładzie dwuwymiarowej sieci kwadratowej.

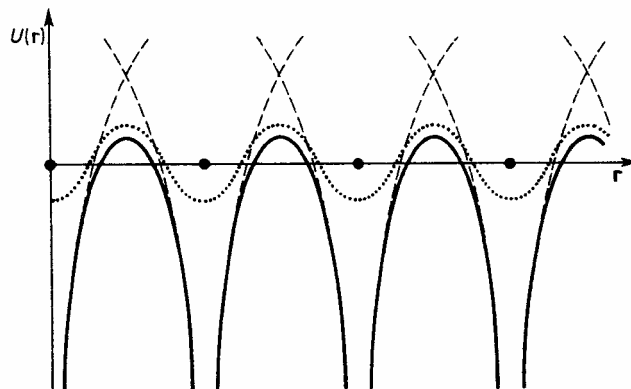
Rozważając różne wektory $\mathbf{G}$ sieci odwrotnej zaczepione w jednym węźle można stwierdzić, że płaszczyzny sieciowe do nich prostopadłe zamykają pewną przestrzeń wokół węzła. Po przejściu przez granice najmniejszej takiej przestrzeni, zwanej *pierwszą strefą Brillouina*, natrafiamy na kolejny obszar ograniczony dalej leżącymi płaszczyznami oraz granicami 1-ej strefy i nazywany *drugą strefą Brillouina*. Analogicznie definiujemy dalsze strefy Brillouina (rys. 16.5). Granica każdego dwóch stref jest obszarem nieciągłości energii elektronu.

Znajdowanie pierwszej strefy Brillouina przebiega następująco:

1. Wybrany punkt środkowy łączymy odcinkami z sąsiadami.
2. Przecinamy te odcinki prostopadłymi płaszczyznami na równe części.
3. Znajdujemy najmniejszy obszar ograniczony płaszczyznami i zawierający punkt środkowy.

Temat 17. Elektron w potencjale okresowym

Istnienie okresowego uporządkowania jonów w kryształ prowadzi do okresowo zmieniającego się potencjału (rys. 17.1). Ruch elektronów w kryształ jest z natury zagadnieniem wieloelektronowym, a pełny hamiltonian ciała stałego zawiera także potencjały opisujące wzajemne oddziaływania elektronów. W **przybliżeniu elektronów niezależnych** oddziaływania te zastępuje się efektywnym potencjałem jednocząsteczkowym $V(\mathbf{r})$.



Rys. 17.1. Typowy krystaliczny potencjał okresowy. Czarne kółka oznaczają położenia równowagi jonów. Linia ciągłą (—) oznaczono potencjał wzdłuż prostej przechodzącej przez jony, linia kropkowana (.....) obrazuje potencjał wzdłuż prostej leżącej pomiędzy dwoma sąsiednimi płaszczyznami jonowymi, linia przerywana (----) odpowiada potencjałowi izolowanych jonów [1].

Twierdzenie Blocha

Funkcje własne $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ hamiltonianu w polu idealnie periodycznej sieci krystalicznej można przedstawić w postaci

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),} \quad (17.1)$$

gdzie $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ jest funkcją o okresowości sieci, tzn.

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (17.2)$$

dla wszystkich wektorów $\mathbf{R}_n$ sieci Bravais'go.

Zauważmy, że ze wzorów (17.1) i (17.2) wynika, że

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)] = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n). \quad (17.3)$$

Związek ten pozwala na alternatywne sformułowanie twierdzenia Blocha: funkcje własne hamiltonianu idealnie periodycznej sieci krystalicznej można przedstawić w taki sposób, by każdej z nich odpowiadał pewien wektor falowy $\mathbf{k}$, przy czym

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n).} \quad (17.4)$$

Twierdzenie Blocha ułatwia wyznaczanie funkcji falowych elektronu w kryształ, gdyż wystarczy ograniczyć się do jednej komórki elementarnej, podczas gdy pierwotna funkcja falowa w równaniu Schrödingera dotyczy całego kryształu.

Dowód

Rozważmy pojedynczy elektron w idealnie periodycznej sieci krystalicznej. Niezależne od czasu równanie Schrödingera dla takiego elektronu

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (17.5)$$

gdzie $V(\mathbf{r})$ jest efektywnym potencjałem o okresie trójwymiarowej sieci periodycznej

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n). \quad (17.6)$$

Wektor $\mathbf{R}_n$ oznacza tutaj dowolny wektor translacji zbudowany z całkowitych wielokrotności (n_1, n_2, n_3) trzech wektorów bazowych $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sieci Bravais'go

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (17.7)$$

Ponieważ potencjał $V(\mathbf{r})$ ma taką samą periodyczność jak sieć, można go rozwinąć w następujący szereg Fouriera:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (17.8)$$

gdzie sumowanie przebiega po wektorach $\mathbf{G}$ sieci odwrotnej

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3. \quad (17.9)$$

Funkcję falową $\psi(\mathbf{r})$ przedstawimy jako kombinację fal płaskich o różnych wektorach falowych $\mathbf{k}$, nie zakładając jednak z góry okresowości sieci

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (17.10)$$

Podstawiając rozwinięcia (17.8) i (17.10) do równania Schrödingera (17.5) otrzymujemy

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{G}} C_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}'+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] = E \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (17.11)$$

i po zmianie wskaźników sumowania $\mathbf{k}' + \mathbf{G} \rightarrow \mathbf{k}$

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \right] = 0. \quad (17.12)$$

Ponieważ równanie jest spełnione dla dowolnego wektora $\mathbf{r}$, więc wyrażenie w nawiasie musi zerować się dla dowolnego $\mathbf{k}$

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0. \quad (17.13)$$

Powyższy układ równań obejmuje N równań odpowiadających poszczególnym dozwolonym wektorom $\mathbf{k}$. Każde z równań ma rozwiązanie, któremu odpowiada pewna energia własna i funkcja własna równania Schrödingera (17.5). Rozwiązania te można więc numerować indeksami $\mathbf{k}$. Równania (17.13) sprzęgają ze sobą tylko współczynniki $C_{\mathbf{k}}, C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}, C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}, \dots$, dla których wektory $\mathbf{k}$ różnią się od siebie zawsze o wektor sieci odwrotnej $\mathbf{G}$. Tak więc nie musimy przedstawiać funkcji falowej jako ogólnej superpozycji fal płaskich (17.10), gdyż wystarczy zapisać superpozycję fal płaskich o wektorach $\mathbf{k}$ różniących się o wektory sieci odwrotnej

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (17.14)$$

Stąd otrzymujemy

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[\sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (17.15)$$

gdzie wprowadzona funkcja $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ jest szeregiem Fouriera po wektorach sieci odwrotnej, zatem ma ona periodyczność sieci, co należało udowodnić.

Wektor $\mathbf{k}$ przyjmuje N wartości, które można określić zakładając periodyczne warunki brzegowe Borna-Karmana

$$\Psi(x, y, z + L) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z), \quad (17.16)$$

skąd wynika, że składowe k_i wektora $\mathbf{k}$ mogą przybierać tylko wartości

$$k_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2\pi n_i}{L}. \quad (17.17)$$

Temat 18. Model silnego wiązania.

Przybliżenie silnego wiązania stosuje się gdy występuje znaczne nakładanie się atomowych funkcji falowych i trzeba wprowadzić poprawki do energii elektronów ale nakrywanie nie jest tak silne by atomowe funkcje falowe straciły sens. Model ten ma zastosowanie zarówno do dielektryków jak i elektronów w metalach na wewnętrznych powłokach atomów.

W modelu silnego wiązania zakłada się, że znane są już rozwiązania równania Schrödingera dla elektronu w atomie izolowanym

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(\mathbf{r}) \right] \phi = E_0 \phi, \quad (18.1)$$

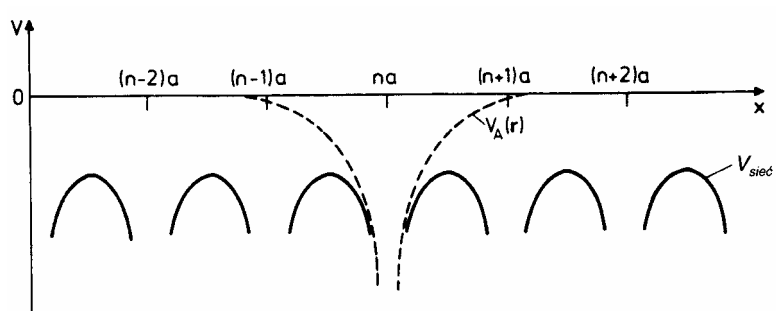
gdzie E_0 jest energią elektronu w atomie izolowanym, zaś $V_0(\mathbf{r})$ jest potencjałem w atomie izolowanym. Analogiczne równanie obowiązuje dla pojedynczego elektronu w potencjale całej sieci krystalicznej złożonej z oddziaływujących jednakowych atomów

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E \psi, \quad (18.2)$$

gdzie energia E , potencjał $V(\mathbf{r})$ (rys. 18.1) i funkcja falowa ψ w kryształ różnią się od wartości w atomie izolowanym. Potencjał w kryształ jest sumą potencjałów pochodzących od wszystkich N atomów

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (18.3)$$

gdzie $\mathbf{R}_n$ są wektorami translacji sieci Bravais'go.



Rys. 18.1. Potencjał w atomie swobodnym (-----) V_A i potencjał sieciowy (—) $V_{\text{sieć}}$ otrzymany przez sumowanie potencjałów atomowych.

Funkcji falowych ψ dla N -atomowego orbitalu molekularnego będziemy szukali w postaci liniowej kombinacji funkcji ϕ w atomach nieoddziaływujących. Przybliżenie to jest nazywane w literaturze metodą LCAO (ang. *Linear Combination of Atomic Orbitals*)

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N c_n \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (18.4)$$

Zgodnie z twierdzeniem Blocha, funkcje falowe ψ elektronu w potencjale okresowym możemy przedstawić w postaci

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (18.5)$$

Wymóg spełnienia twierdzenia Blocha powoduje, że współczynniki rozwinięcia (18.4) należy przyjąć $c_n = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n)$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (18.6)$$

W celu upewnienia się, że funkcja (18.6) rzeczywiście spełnia twierdzenie Blocha zauważmy, że

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \sum_{n=1}^N \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \phi[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R})] = \\
&= e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{n=1}^N \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R})] \phi[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R})] = \\
&= e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{n=1}^N \exp(i \mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{R}}_n) \phi(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}_n) = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{18.7}$$

Pomnóżmy równanie Schrödingera (18.2) stronami przez $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ i scałkujmy po $\mathbf{r}$

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \hat{H} \psi_{\mathbf{k}} d^3 r = E(\mathbf{k}) \int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d^3 r. \tag{18.8}$$

Prawą całkę w tym równaniu wyznaczmy korzystając z rozwinięcia funkcji falowych (18.6)

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d^3 r = \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r. \tag{18.9}$$

Funkcje falowe różnych atomów izolowanych cechuje mały stopień nakładania się i w pierwszym przybliżeniu założymy, że całka nakrywania takich funkcji znika z wyjątkiem $m = n$

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d^3 r \approx \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \delta_{mn} = N, \tag{18.10}$$

zatem energia elektronu ze wzorów (18.8) i (18.10)

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\int \psi_{\mathbf{k}}^* \hat{H} \psi_{\mathbf{k}} d^3 r}{\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d^3 r} = \frac{1}{N} \int \psi_{\mathbf{k}}^* \hat{H} \psi_{\mathbf{k}} d^3 r. \tag{18.11}$$

Zgodnie z zasadą rachunku zaburzeń przedstawimy szukaną energię elektronu w kryształach w postaci sumy energii E_0 elektronu w atomie izolowanym i poprawki energii związanej z potencjałem zaburzającym $V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned}
E(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r + \\
&+ \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) [V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r = \\
&= E_0 + \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) [V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r.
\end{aligned} \tag{18.12}$$

W przybliżeniu silnego wiązania ograniczamy się tylko do sumowania wyrazów dla których $n = m$ oraz wyrazów, w których $\mathbf{R}_m$ i $\mathbf{R}_n$ opisują najbliższych sąsiadów. Wprowadzając nową zmienną $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_n$, odległość najbliższych sąsiadów $\boldsymbol{\rho}_m = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ oraz wykorzystując okresowość potencjału $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ otrzymujemy

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - A - B \sum_m \exp[i \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}_m], \tag{18.13}$$

gdzie sumowanie przebiega po najbliższych sąsiadach, zaś A i B oznaczają

$$A = - \int \phi^*(\mathbf{r}') [V(\mathbf{r}') - V_0(\mathbf{r}')] \phi(\mathbf{r}') d^3 r, \tag{18.14}$$

$$B = - \int \phi^*(\mathbf{r}' + \boldsymbol{\rho}_m) [V(\mathbf{r}') - V_0(\mathbf{r}')] \phi(\mathbf{r}') d^3 r. \tag{18.15}$$

Całki A i B są stałymi charakterystycznymi dla danej sieci. Ich wartość można potraktować jak parametry dobierane na podstawie wyników eksperymentalnych. Ponieważ $V - V_0 < 0$ (rys. 18.1) parametr A jest dodatni.

Przykład 18.1

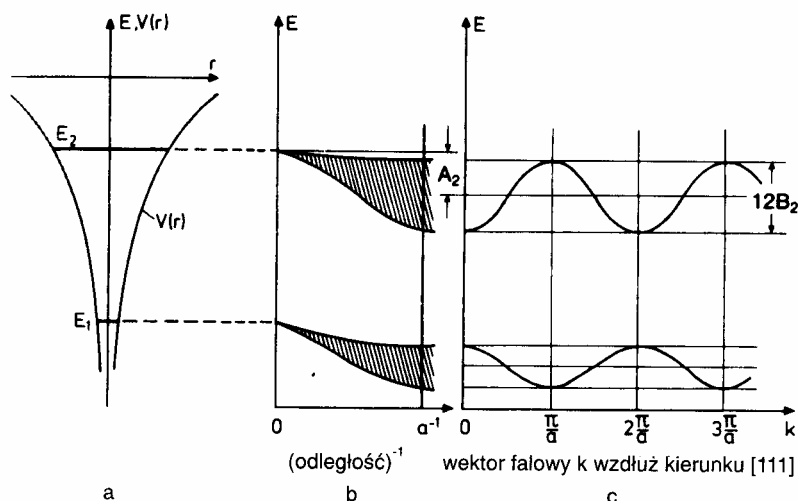
Rozważmy sieć regularną prostą, której stała wynosi a . Wektor wskazujący najbliższych sąsiadów pewnego ustalonego atomu przyjmuje następujące wartości

$$\mathbf{p}_m = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m = (\pm a, 0, 0); \quad (0, \pm a, 0); \quad (0, 0, \pm a), \quad (18.16)$$

a więc dla tej sieci

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - A - 2B(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (18.17)$$

Wykres zależności E od wartości k dla jednego wybranego kierunku pokazano na rys. 18.2.c.



Rys. 18.2. Jakościowa ilustracja wyników obliczeń w modelu ciasnego wiązania dla sieci regularnej prostej. **(a)** Potencjał $V(r)$ w atomie swobodnym, **(b)** Obniżenie i rozszczepienie poziomów energetycznych w kryształach, **(c)** zależność $E(k)$ w kierunku $[111]$ (źródło: [4]).

Równanie (18.17) prowadzi do następujących wniosków:

- 1). Uwzględnienie oddziaływań między atomami prowadzi do obniżenia atomowego poziomu energetycznego o A .
- 2). Pojedynczy poziom atomowy rozszczepia się na szereg podpoziomów określonych przez wartości wektora falowego $\mathbf{k}$. Z cyklicznych warunków brzegowych Born-Karmana wynika, że wektor $\mathbf{k}$ może przybierać N wartości w obrębie I strefy Brillouina. Liczba podpoziomów jest tak duża, że tworzą one pasmo quasi-ciągłe (rys. 18.2.b).
- 3). Szerokości pasm powiększają się, gdy rośnie przekrywanie funkcji falowych sąsiadujących atomów. Pasma leżące niżej w skali energii wywodzą się z bardziej zlokalizowanych stanów i są węższe od pasm leżących wyżej (rys. 18.2.a-b).
- 4). W przypadku pasm typu s minimum energii znajduje się w punkcie $\mathbf{k} = 0$. Dla pasm p i d sytuacja nie jest jednoznaczna. Na rys. 18.2.c przedstawiono sytuację, w której punktowi $\mathbf{k} = 0$ odpowiada maksimum energii w paśmie walencyjnym i minimum energii w paśmie przewodnictwa. Taka sytuacja występuje np. w GaAs.

Dla małych wartości $|\mathbf{k}|$ kosinus można przybliżyć szeregiem potęgowym obciętym za wyrazem kwadratowym $\cos z \approx 1 - z^2/2$ i równanie (18.17) przyjmie postać funkcji kwadratowej

$$E(k) \approx E_0 - A - 6B - Ba^2k^2, \quad (18.18)$$

gdzie $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. W tym przybliżeniu energia E nie zależy od kierunku wektora $\mathbf{k}$ i powierzchnie stałej energii są sferami w otoczeniu punktu $\mathbf{k} = 0$.

Temat 19. Prędkość i masa efektywna elektronu

Ruch jednowymiarowy

Prędkość przesuwania się maksimum amplitudy w paczce falowej jest opisana przez prędkość grupową. Prędkość v elektronu powinna więc odpowiadać prędkości grupowej związanej z nim fali. Ponieważ $\omega = E/\hbar$, więc

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}. \quad (19.1)$$

Rozważmy zmianę energii dE elektronu przemieszczającego się przez krótki czas dt pod wpływem zewnętrznej siły F

$$dE = Fv dt = \frac{F}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt \Rightarrow \frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}. \quad (19.2)$$

Przyspieszenie elektronu a wyznaczmy różniczkując prędkość v daną wzorem (19.1) względem t i podstawiając wyrażenie (19.2)

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{dk}{dt} \frac{d}{dk} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{dk}{dt} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}. \quad (19.3)$$

Porównując ostatnie równanie z II zasadą dynamiki Newtona otrzymujemy, że masa efektywna elektronu wynosi

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2}. \quad (19.4)$$

Masa efektywna elektronu w sieci krystalicznej nie musi być równa masie elektronu swobodnego, może być nawet ujemna (rys. 19.1).

Ruch elektronu w trójwymiarowej sieci krystalicznej

W przypadku skomplikowanej trójwymiarowej sieci krystalicznej energia elektronu E może zależeć w różny sposób od poszczególnych składowych wektora falowego $\mathbf{k}$. W takiej sytuacji wektor prędkości elektronu można zapisać

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k_x}, \frac{\partial E}{\partial k_y}, \frac{\partial E}{\partial k_z} \right), \quad (19.5)$$

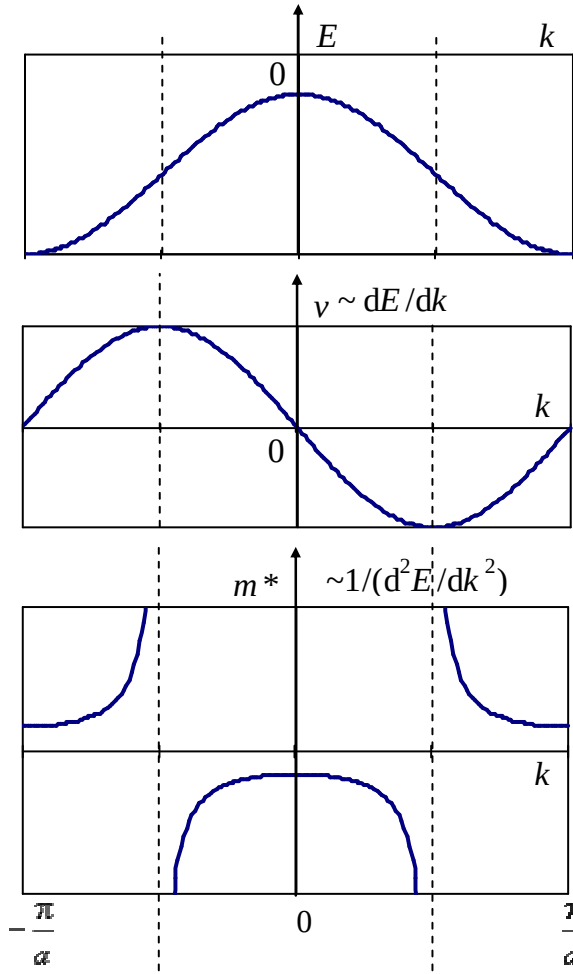
zaś i -tą składową wektora przyspieszenia $\mathbf{a}$ pod wpływem siły $\mathbf{F}$

$$a_i = \sum_j \frac{F_j}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} = \sum_j [m^*]_{ij}^{-1} F_j. \quad (19.6)$$

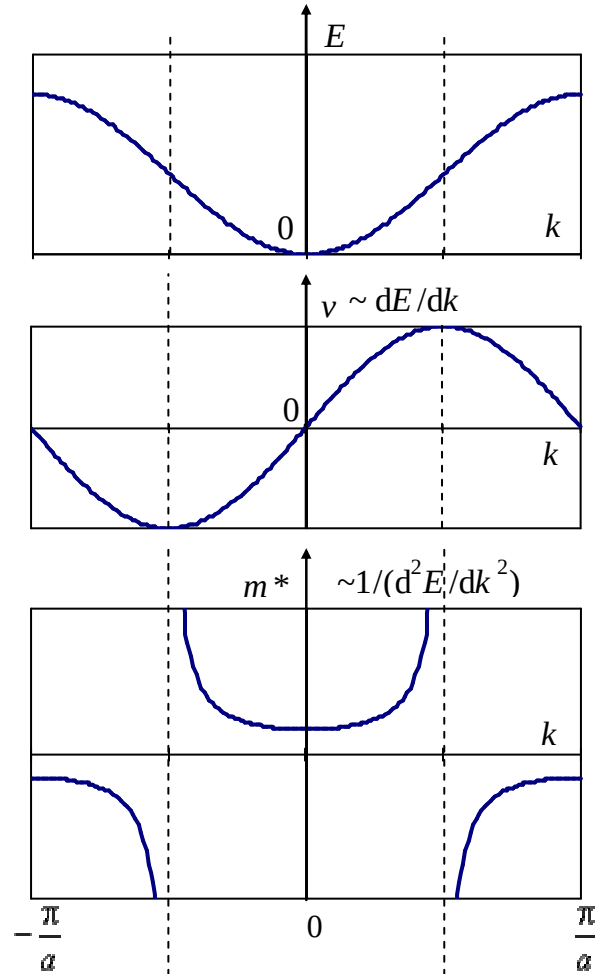
Skalarną masę efektywną m^* w przypadku trójwymiarowym powinniśmy więc zastąpić tensorem masy efektywnej $[m^*]$. Odwrotność tego tensora jest zdefiniowana wzorem

$$[m^*]_{ij}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (19.7)$$

typowe zależności dla pasma walencyjnego



typowe zależności dla pasma przewodnictwa



Rys. 19.1. Energia E , prędkość v , i masa efektywna m^* jako funkcje wektora falowego k zredukowanego do I strefy Brillouina. Wykresy dotyczą przypadku ruchu jednowymiarowego.

W paśmie przewodnictwa zależność $E(\mathbf{k})$ osiąga minimum, zwane dnem pasma przewodnictwa, dla pewnej wartości $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, przy czym w ogólnym przypadku $\mathbf{k}_0$ nie musi być wektorem zerowym. Analogicznie w paśmie walencyjnym istnieje wierzchołek pasma. Jeżeli zależność $E(\mathbf{k})$ rozwiniemy w szereg potęgowy w otoczeniu punktu ekstremalnego $\mathbf{k}_0$, to wyrazy proporcjonalne do $\Delta k_i = (k_i - k_{0i})$ wyzerują się i z dokładnością do wyrazów kwadratowych otrzymamy:

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\mathbf{k}_0} \Delta k_i \Delta k_j = E(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_i \sum_j [m^*]_{ij}^{-1} \Delta k_i \Delta k_j. \quad (19.8)$$

Tensor masy efektywnej jest symetryczny, tzn. $m^*_{ij} = m^*_{ji}$, zatem:

1. Można znaleźć taki układ współrzędnych w przestrzeni $\mathbf{k}$, w którym pozostaną tylko wyrazy diagonalne m^*_{11} , m^*_{22} i m^*_{33} zwane masami efektywnymi w kierunkach osi układu współrzędnych sieci odwrotnej.
2. Powierzchnie stałej energii E w przestrzeni $\mathbf{k}$ opisane wzorem () będą więc elipsoidami trójosiowymi o środkach w punkcie $\mathbf{k}_0$.

3. W niektórych materiałach elipsoida ma symetrię osiową, a w tensorze masy efektywnej pozostają jedynie dwa różne wyrazy:

$$[m^*] = \begin{bmatrix} m_t & 0 & 0 \\ 0 & m_t & 0 \\ 0 & 0 & m_l \end{bmatrix}, \quad (19.9)$$

gdzie m_t jest nazywane *masą poprzeczną* (ang. *transversal effective mass*), zaś m_l jest *masą podłużną* (ang. *longitudinal effective mass*). Taka sytuacja występuje w przypadku pasm przewodnictwa krzemu i germanu.

4. Możliwa jest sytuacja, w której wszystkie trzy masy efektywne są jednakowe i właściwości elektronów w danym paśmie kryształu są opisane przez jedną liczbę. Takie elektrony zachowują się w otoczeniu punktu ekstremalnego podobnie do elektronów swobodnych

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m^*}, \quad (19.10)$$

z tą różnicą, że wszystkie oddziaływania w sieć są uwzględnione w ich masie efektywnej.

Masę efektywną elektronów można wyznaczyć w doświadczeniach nad rezonansem cyklotronowym. Nośniki prądu umieszczone w polu magnetycznym B w temperaturze ciekłego helu poruszają się po liniach stałej energii. Jeżeli dodatkowo do kryształu będzie przyłożone mikrofalowe pole elektryczne prostopadłe do pola magnetycznego, to można wyznaczyć częstotliwość pola ω_0 odpowiadającą maksimum absorpcji, która jest zgodna z częstotliwością ruchu elektronów po torach kołowych lub eliptycznych. Dla torów kołowych częstotliwość rezonansowa ω_0 jest związana z masą efektywną zależnością

$$\omega_0 = \frac{eB}{m^*}. \quad (19.11)$$

Temat 20. Dziury elektronowe.

Definicja 20.1.

Dziurą elektronową (ang. *electron hole*) nazywamy stan energetyczny nie zajęty przez elektron w prawie zapełnionym paśmie. Pojęcie dziury elektronowej nie ma zastosowania dla pasm w znacznym stopniu pustych.

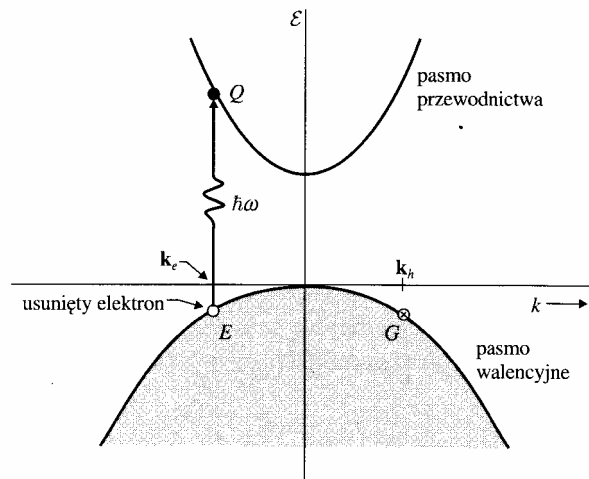
1). Wektor falowy dziury elektronowej.

Sumaryczny wektor falowy elektronów w paśmie całkowicie zapełnionym jest zerowy

$$\sum \mathbf{k} = 0. \quad (20.1)$$

Zerowanie wynika stąd, że strefa Brillouina wykazuje symetrię względem węzła sieci. Stąd każdemu dozwolonemu wektorowi $\mathbf{k}$ odpowiada wektor $-\mathbf{k}$ w tej samej strefie. Jeżeli elektron o wektorze falowym $\mathbf{k}_e$ zostanie usunięty z całkowicie zapełnionego pasma walencyjnego, to całkowity wektor falowy elektronów w paśmie wynosi $-\mathbf{k}_e$ i jest przypisany do dziury

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e. \quad (20.2)$$



Rys. 20.1. Generacja dziury w wyniku absorpcji fotonu o energii $\hbar\omega$. Elektron przechodzący z punktu E pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa zachowuje swój wektor falowy $\mathbf{k}_e$ (z dokładnością do niewielkiego wektora falowego fotonu), natomiast w paśmie walencyjnym pojawia się dziura G o pędzie $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$. Całkowity pęd układu obu pasm jest zachowany [2].

2). Ładunek dziury elektronowej.

Jeżeli pasmo jest całkowicie zapełnione, to gęstość prądu elektrycznego wynosi

$$j_0 = -e \sum_i v_i = 0, \quad (20.3)$$

gdzie v_i jest prędkością i -tego elektronu w danym paśmie.

Jeżeli j -ty elektron opuści górną część pasma, to popłynie prąd

$$j = -e \sum_{i \neq j} v_i = -e \sum_i v_i + e v_j = e v_j. \quad (20.4)$$

Tak więc dziura zachowuje się jak cząstka o dodatnim ładunku $+e$.

3). Masa efektywna dziury elektronowej.

Zabranie elektronu z górnej części pasma walencyjnego jest równoważne dodaniu dziury. Ponieważ elektron przy wierzchołku pasma walencyjnego ma ujemną masę efektywną m_e^* , więc dziura ma dodatnią masę efektywną

$$m_h^* = -m_e^* > 0. \quad (20.5)$$

4). Energia dziury elektronowej.

Zabranie elektronu o energii $\mathcal{E}_e$ z górnej części pasma walencyjnego jest równoważne dodaniu dziury o przeciwnej energii

$$\mathcal{E}_h(\mathbf{k}_h) = \mathcal{E}_h(-\mathbf{k}_h) = \mathcal{E}_h(\mathbf{k}_e) = -\mathcal{E}_e(\mathbf{k}_e). \quad (20.6)$$

5). Prawdopodobieństwo zajęcia stanu.

Rozkład prawdopodobieństwa zajęcia stanów dla elektronów jest opisany funkcją Fermiego-Diraca

$$f(\mathcal{E}_e) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_F^e}{kT}\right] + 1}, \quad (20.7)$$

gdzie $\mathcal{E}_F^e$ oznacza energię Fermiego. Rozkład prawdopodobieństwa dla dziur jest dopełnieniem rozkładu dla elektronów:

$$f(\mathcal{E}_h) = 1 - f(\mathcal{E}_e) = \frac{\exp\left[\frac{\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_F^e}{kT}\right]}{\exp\left[\frac{\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_F^e}{kT}\right] + 1} = \frac{1}{\exp\left[\frac{-\mathcal{E}_e + \mathcal{E}_F^e}{kT}\right] + 1} = \frac{1}{\exp\left[\frac{\mathcal{E}_h - \mathcal{E}_F^h}{kT}\right] + 1}. \quad (20.8)$$

Rozkład prawdopodobieństwa dla dziur można więc opisać Rozkładem Fermiego, w którym energia Fermiego dla dziur jest przeciwna do analogicznej energii dla elektronów

$$\mathcal{E}_F^h = -\mathcal{E}_F^e. \quad (20.9)$$

Istnienie dziur jako nośników prądu o dodatnim ładunku zostało potwierdzone w doświadczeniu wykorzystującym efekt Halla.

Temat 21. Ogólne właściwości półprzewodników.

21.1. Półprzewodniki samoistne

Do najważniejszych materiałów półprzewodnikowych należą:

- 1). Pierwiastki z IV grupy układu okresowego: krzem (Si) i german (Ge). Ze względu na dużą szerokość przerwy wzbronionej (5,5 eV) diament zalicza się raczej do izolatorów.
- 2). Związki pierwiastków z grup III-V krystalizujące w strukturze blendy cynkowej. Wiązania w tych związkach mają głównie kowalencyjny charakter.
- 3). Związki pierwiastków z grup II-VI, w których wiązania mogą być zarówno jonowe jak i kowalencyjne. Ciała te nazywamy *półprzewodnikami polarnymi*. Krystalizują one w strukturze blendy cynkowej, lub też w przypadku selenku, tellurku i siarczku ołowiu w strukturze chlorku sodu.

Tabela 21.1. Szerokość przerwy energetycznej wybranych półprzewodników w temperaturze 300 K [1].

Pierwiastki z IV grupy		Związki III-V		Związki II-VI	
kryształ	E_g [eV]	kryształ	E_g [eV]	kryształ	E_g [eV]
Si	1,12	InSb	0,16	PbS	0,37
Ge	0,67	InAs	0,35	PbSe	0,26
C (diament)	5,5	InP	1,3	PbTe	0,29
		GaSb	0,69		
		GaAs	1,4		
		GaP	2,2		

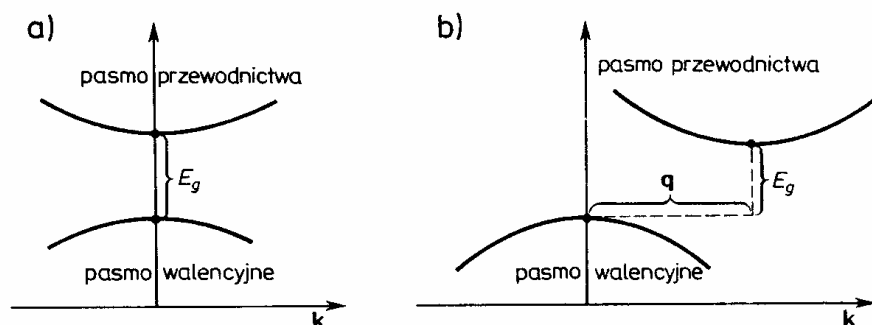
Szerokość przerwy energetycznej w półprzewodnikach może zmieniać się $\pm 10\%$ przy zmianach temperatury. Jest to spowodowane głównie dwiema przyczynami:

- 1) rozszerzalnością cieplną, która wpływa na potencjał okresowy działający na elektrony przewodnictwa,
- 2) oddziaływaniami elektron-fonon, przy czym koncentracja fononów rośnie ze wzrostem temperatury.

Szerokość przerwy wzbronionej w półprzewodnikach jest wyznaczana głównie dwiema metodami:

1). Badania właściwości optycznych kryształu.

- 1.1). W półprzewodnikach z **prostą przerwą energetyczną** (rys. 21.1.a), np. GaAs, następuje gwałtowny wzrost pochłaniania światła padającego na półprzewodnik gdy energia fotonu $\hbar\omega$ przewyższa szerokość przerwy energetycznej.
- 1.2). W półprzewodnikach ze **skośną przerwą energetyczną** maksima i minima pasm przypadają na różne punkty w przestrzeni $\mathbf{k}$. Przejście elektronu z wierzchołka pasma walencyjnego na dno pasma przewodnictwa w takich warunkach nazywamy *przejściem skośnym* (rys. 21.1.b). Foton niesie pomijalnie mały pęd i z powodu obowiązywania zasady zachowania kwazipędu przejście skośne wymaga udziału fononu. Wyznaczona doświadczalnie energia fotonów odpowiadająca progowi optycznemu jest mniejsza od E_g o energię wnoszoną przez fonon $\hbar\omega(\mathbf{k})$, zwykle rzędu setnych części eV.



Rys. 21.1. Pochłanianie fotonu w półprzewodniku z (a) prostą i (b) skośną przerwą energetyczną. Symbol $\mathbf{q}$ oznacza wektor falowy fononu.

2). Badania temperaturowej zależności przewodności elektrycznej.

Zmiany przewodności elektrycznej σ półprzewodników samoistnych wynikają głównie z bardzo silnej zależności koncentracji nośników n_i od temperatury według przybliżonego prawa

$$\sigma \sim n_i \sim \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \quad (21.1)$$

Stąd, wartość E_g można wyznaczyć jako współczynnik kierunkowy prostej na wykresie zależności $\ln(\sigma)$ od $(1/2k_B T)$. Metoda ta została wykorzystana np. w ćwiczeniu „Wyznaczanie energii aktywacji półprzewodnika” dostępnym w Laboratorium Fizyki Doświadczalnej w Instytucie Fizyki PŁ.

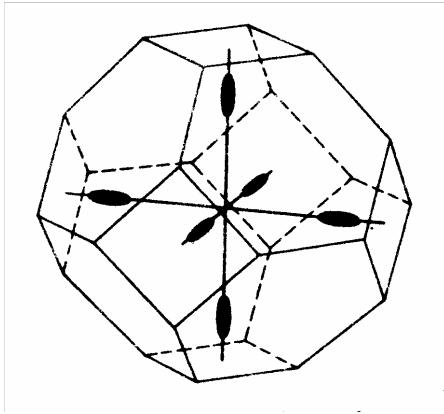
21.2. Typowe struktury pasmowe półprzewodników samoistnych

Wzbudzone elektrony zajmują praktycznie tylko poziomy leżące w pobliżu dna pasma przewodnictwa, zaś dziury - poziomy w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego. Zależność $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ można więc prawidłowo opisać stosując przybliżenie paraboliczne (19.8).

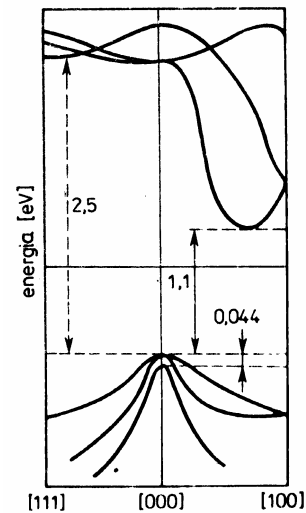
1). Krzem

Kryształy krzemu mają strukturę diamentu, a pierwsza strefa Brillouina ma kształt ośmiościanu ściętego (rys. 21.2).

- **Pasmo przewodnictwa** ma 6 minimów w I strefie w kierunku (100) oraz w kierunkach równoważnych ze względu na przekształcenia przez elementy symetrii. Minima są oddalone od środka strefy o około 0,8 odległości do granic strefy. Powierzchnie izoenergetyczne w pobliżu minimum mają kształt elipsoid wydłużonych w kierunku osi (100) lub kierunków równoważnych (rys. 21.2). Masa efektywna elektronów wzdłuż osi (podłużna masa efektywna) jest równa $m_L^* \approx 1,0m$, gdzie m jest masą elektronu swobodnego, zaś masa efektywna w kierunkach poprzecznych $m_T^* \approx 0,2m$ [1].
- **W pasmach walencyjnych** znajdują się dwa zdegenerowane maksima w punkcie $\mathbf{k} = 0$, powierzchnie izoenergetyczne w pobliżu maksimum mają w przybliżeniu symetrię sferyczną (rys. 21.3), a masy efektywne dziur dla poszczególnych powierzchni wynoszą 0,49m (tzw. dziury ciężkie) i 0,16m (tzw. dziury lekkie) [1].



Rys. 21.2. Powierzchnie izoenergetyczne w pobliżu minimum pasma przewodnictwa dla krzemu [1]. Rysunek wykonano we współrzędnych $\mathbf{k}$.

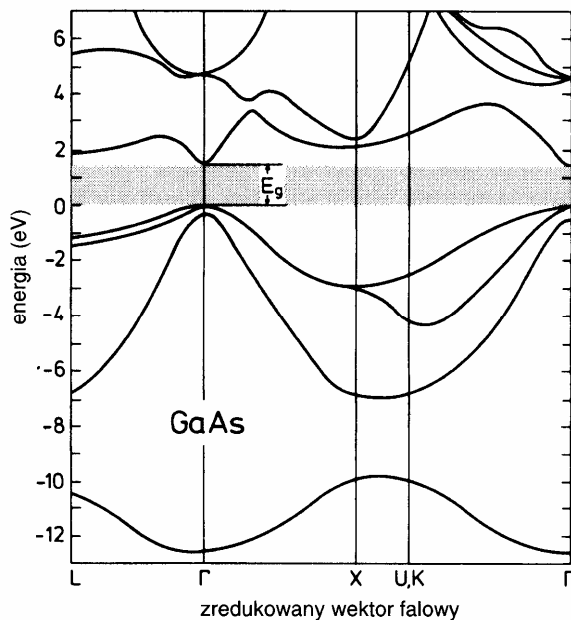


Rys. 21.3. Pasma energetyczne krzemu we współrzędnych $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ w kierunkach [111] i [100]. Minimum pasma przewodnictwa w kierunku [100] odpowiada elipsoidom na rys. 21.2 [1].

2). Związki III-V

W najważniejszych związkach pierwiastków z III i V grupy układu okresowego wszystkie minima pasma przewodnictwa i maksima pasma walencyjnego leżą w jednym punkcie $\mathbf{k} = 0$ (rys. 21.4), a wszystkie powierzchnie izoenergetyczne mają kształt sferyczny. Przykładowo w GaAs:

- masa efektywna elektronów w paśmie przewodnictwa wynosi $m^* \approx 0,07m$,
- masy efektywne dziur wynoszą około $0,68m$ (dziury ciężkie) oraz $0,12m$ (dziury lekkie) [4].



Rys. 21.4. Pasma energetyczne GaAs we współrzędnych $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ w kierunkach L = [111] i X = [100] [4].

21.3. Półprzewodniki typu *n* i *p*

Definicja 21.1.

- Półprzewodnik, w którym przepływ prądu jest spowodowany głównie ruchem dziur nazywamy *półprzewodnikiem typu p* (ang. *positive*).
- Jeżeli przepływ jest związany głównie z ruchem elektronów, to półprzewodnik nazywamy *półprzewodnikiem typu n* (ang. *negative*).

W przypadku kryształów związków chemicznych można uzyskać półprzewodniki typu *n* i *p* przez drobne odstępstwa od składu stechiometrycznego. Półprzewodniki takie nazywamy *nadmiarowymi* lub *defektowymi*. Przykładowo typ przewodnictwa w związkach ZnO i TiO₂ można zmienić następująco:

- podczas wygrzewania w atmosferze tlenu związki te przyjmują nadmiar tlenu i stają się półprzewodnikami typu *n*,
- podczas wygrzewania w próżni tracą część tlenu i stają się półprzewodnikami typu *p*.

W *półprzewodnikach domieszkowych* dodatkowe nośniki prądu pojawiają się na skutek wprowadzenia domieszek pierwiastków pochodzących z innej grupy układu okresowego niż atomy sieci macierzystej.

Definicja 21.2.

Domieszki zwiększające gęstość nośników poprzez przekazywanie dodatkowych elektronów do pasma przewodnictwa nazywamy *donorami*. Domieszki zwiększające liczbę dziur w paśmie walencyjnym noszą nazwę *akceptorów*.

W przypadku półprzewodników w postaci pierwiastków z IV grupy układu okresowego (Si i Ge):

- Donorami są pierwiastki z V grupy układu okresowego, np.: P, As, Sb. Zastąpienie atomu sieci macierzystej atomem domieszki donorowej powoduje pojawienie się w sieci krystalicznej centrów przyciągających o ładunku $+e$ i równocześnie dodatkowego elektronu.
- Akceptorami są pierwiastki z III grupy układu okresowego, np. B, Al, Ga, In. Wprowadzenie domieszki donorowej prowadzi do pojawienia się ujemnego centrum przyciągającego $-e$ i dodatkowej dziury.

21.4. Poziomy domieszkowe

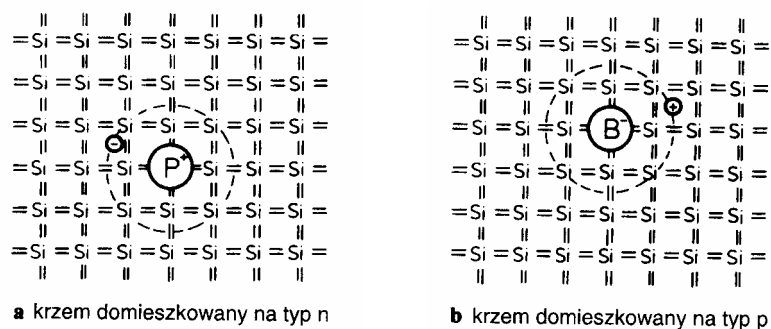
Nieruchome, dodatnio zjonizowane centrum donorowe, może wiązać jeden elektron tworząc strukturę wodoropodobną (rys. 21.5), w której:

- masę elektronu m należy zastąpić przez masę efektywną m^* , (zazwyczaj $m^* < m$),
- siła oddziaływania kulombowskiego ulega obniżeniu ϵ razy, gdzie ϵ jest względną przenikalnością elektryczną kryształu rzędu 10...100.

W takim układzie odpowiednikiem promienia pierwszej orbity w modelu atomu Bohra będzie

$$r_0 = \frac{m}{m^*} \epsilon a_0, \quad (21.2)$$

gdzie $a_0 = \hbar/mc^2$ jest promieniem pierwszej orbity Bohra. Promień r_0 osiąga wartości rzędu 100 Å i więcej.



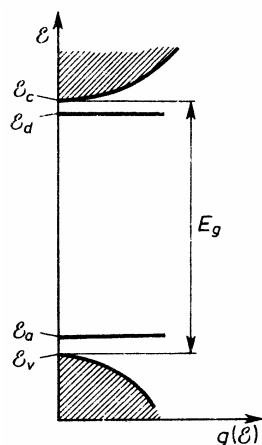
Rys. 21.5. Struktury wodoropodobne tworzone w sieci krystalicznej krzemu przez domieszkę (a) donorową, (b) akceptorową [4].

Energia wiązania struktury wodoropodobnej w stanie podstawowym wynosi

$$\mathcal{E}_0 = -13,60\text{eV} \cdot \frac{m^*}{m\epsilon^2}, \quad (21.3)$$

gdzie $-13,60\text{ eV}$ jest energią wiązania w atomie wodoru w stanie podstawowym. Energia wiązania elektronu przez dodatnie centrum domieszkowe jest więc bardzo mała (np. $0,049\text{ eV}$ w przypadku kryształu Si domieszkowanego As) w porównaniu do szerokości przerwy energetycznej E_g . Energię wiązania należy liczyć względem poziomów, z których tworzy się związany poziom domieszkowy, czyli od dna pasma przewodnictwa. W rezultacie domieszki donorowe powodują pojawienie się dodatkowych poziomów o energiach $\mathcal{E}_d$ leżących w niewielkiej odległości poniżej dna pasma przewodnictwa $\mathcal{E}_c$ (rys. 21.6).

Analogiczny układ może być stworzony przez nieruchome ujemne centrum akceptorowe i związana dziura. Energia wiązania takiego układu okazuje się znów wielkością małą w porównaniu do E_g , a energię wiązania należy liczyć w górę względem wierzchołka pasma walencyjnego.



Rys. 21.6. Gęstość poziomów półprzewodnika zawierającego domieszki zarówno donorowe jak i akceptorowe. Poziomy donorowe $\mathcal{E}_d$ są bliskie dna pasma przewodnictwa $\mathcal{E}_c$, a poziomy akceptorowe $\mathcal{E}_a$ leżą blisko wierzchołka pasma walencyjnego $\mathcal{E}_v$ [1].

Temat 22. Gęstość stanów elektronowych.

Rozważmy próbkę w kształcie sześcianu o boku L i objętości V , która zawiera N elektronów. Wyznaczanie gęstości stanów elektronowych w sieci krystalicznej przebiega podobnie do omówionej wcześniej w rozdziale 11.3. gęstości stanów fononowych. Według twierdzenia Blocha (Temat 17) funkcje własne $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ hamiltonianu w polu idealnie periodycznej sieci krystalicznej można przedstawić w postaci

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (22.1)$$

gdzie $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ jest funkcją o okresowości sieci. Wektor $\mathbf{k}$ przyjmuje N wartości, które można określić przyjmując periodyczne warunki brzegowe Borna-Karmana

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z), \quad (22.2)$$

skąd wynika, że składowe k_i wektora $\mathbf{k}$ mogą przybierać tylko wartości

$$k_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2\pi n_i}{L}. \quad (22.3)$$

W przestrzeni $\mathbf{k}$ przypada więc jedna dozwolona wartość $\mathbf{k}$ na objętość $(2\pi/L)^3$. Stąd ilość stanów na jednostkę objętości

$$W(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Delta k^3} = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3. \quad (22.4)$$

Celem dalszych przekształceń będzie znalezienie funkcji gęstości stanów elektronowych $N(\mathcal{E})$, zdefiniowanej jako liczba stanów przypadających na jednostkowy przedział energii wokół wartości $\mathcal{E}$. Liczbę stanów w przedziale energii $(\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E})$ w kryształ trójwymiarowym możemy powiązać z gęstością stanów w przestrzeni $\mathbf{k}$ równaniem

$$N(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 2 \int_{\text{warstwa}} W(\mathbf{k}) d^3 \mathbf{k} = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{\text{warstwa}} d^3 \mathbf{k}, \quad (22.5)$$

gdzie „2” oznacza dwa możliwe spiny elektronu odpowiadające tej samej energii $\mathcal{E}$. Całkowanie we wzorze (22.5) przebiega po objętości warstwy w przestrzeni $\mathbf{k}$, dla której energia elektronów zawiera się w przedziale $(\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E})$. Element objętości warstwy $d^3 \mathbf{k}$ możemy przedstawić jako walec o podstawie $dS_{\mathcal{E}}$ i wysokości $dk_{\perp}$, która jest odległością pomiędzy powierzchniami o stałych energiach $\mathcal{E}$ oraz $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$,

$$d^3 \mathbf{k} = dS_{\mathcal{E}} dk_{\perp}. \quad (22.6)$$

Odległość $dk_{\perp}$ jest mierzona w kierunku prostopadłym do powierzchni stałej energii, czyli w kierunku gradientu energii. Stąd

$$d\mathcal{E}(\mathbf{k}) = |\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})| dk_{\perp}. \quad (22.7)$$

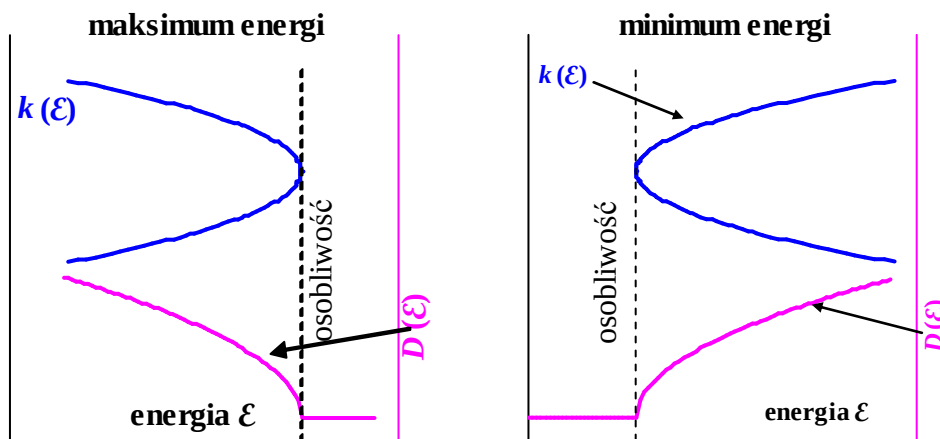
Po podstawieniu wzorów (22.6) i (22.7) do (22.5) i przeliczeniu $N(\mathcal{E})$ na gęstość $D(\mathcal{E})$ dla jednostkowej objętości otrzymujemy

$$D(\mathcal{E}) = \frac{N(\mathcal{E})}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\mathcal{E}(\mathbf{k})=\text{const.}} \frac{dS_{\mathcal{E}}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})|}, \quad (22.8)$$

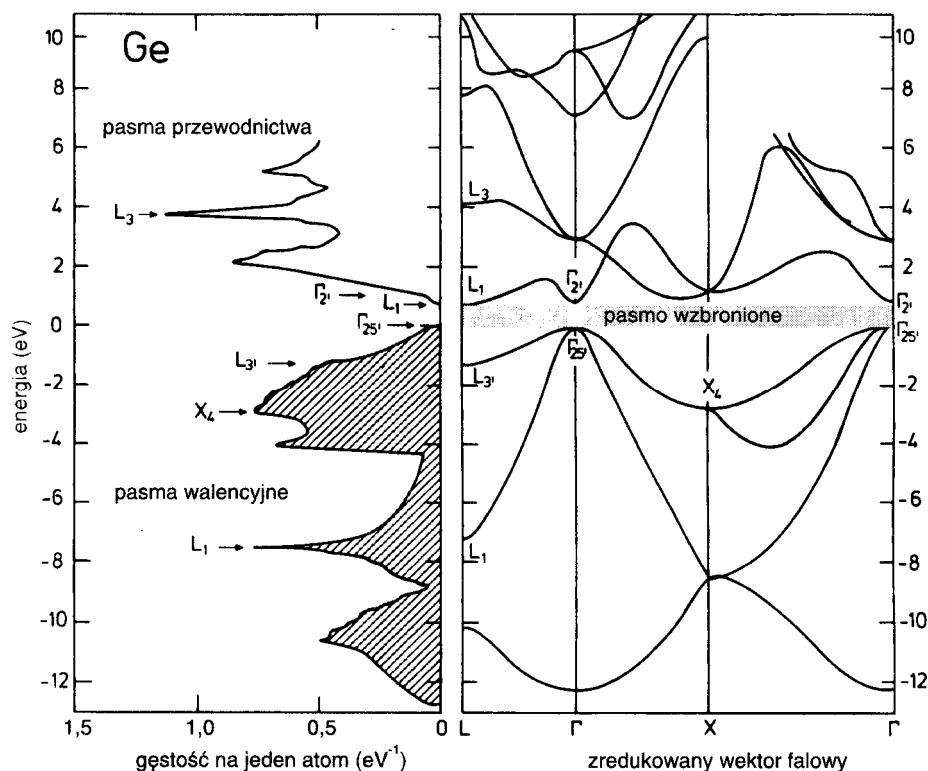
gdzie całkowanie odbywa się po powierzchni stałej energii w przestrzeni $\mathbf{k}$.

Ponieważ funkcja $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ jest funkcją okresową z okresem sieci odwrotnej, zatem w każdej komórce elementarnej muszą istnieć takie wartości $\mathbf{k}$, dla których $|\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})| = 0$. Funkcja podcałkowa we wzorze (22.8) ma w takich punktach osobliwości zwane *osobliwościami van Hove'a*. Można jednak udowodnić, że w przypadku trójwymiarowym osobliwości te są całkowalne i funkcja $D(\mathcal{E})$ przyjmuje skończone wartości.

Wartościom $\mathbf{k}$, dla których $|\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})| = 0$ odpowiadają nieciągłości pochodnej $dD(\mathcal{E})/d\mathcal{E}$ (rys. 22.1). Takie punkty osobliwe występujące na otrzymanych eksperymentalnie widmach gęstości elektronowej $D(\mathcal{E})$ (np. metodą spektroskopii fotoelektronowej) można powiązać z ekstremami i punktami siodłowymi na wykresie struktury pasmowej $\mathcal{E}(\mathbf{k})$. Przykładowe wyniki dla germanu przedstawiono na rys. 22.2.



Rys. 22.1. Kształty krzywej gęstości stanów $D(\mathcal{E})$ w sąsiedztwie minimum i maksimum energii $\mathcal{E}$ w paśmie w przypadku kryształu trójwymiarowego.



Rys. 22.2. Doświadczalna gęstość stanów elektronowych w germanie (po lewej) i odpowiadająca jej teoretyczna struktura pasmowa $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ wzdłuż kierunków wysokiej symetrii. Widać, że można powiązać punkty osobliwe oznaczone na obu wykresach. Symbole: Γ – środek 1-ej strefy Brillouina, L i X – punkty na granicy strefy w różnych kierunkach wysokiej symetrii [4].

Dla niezbyt dużych wartości $|\mathbf{k}|$ i masy efektywnej elektronu niezależnej od kierunku w przestrzeni $\mathbf{k}$ możemy zastosować przybliżenie paraboliczne (19.10). Jeżeli ekstremum pasma przypada dla $\mathbf{k} = 0$, to energia elektronu

$$\mathcal{E}_e(k) = \mathcal{E}_{0e} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad (22.9)$$

gdzie w przypadku elektronów w paśmie przewodnictwa $\mathcal{E}_{0e}$ oznacza energię na dnie pasma. Stąd i ze wzoru (22.8) otrzymujemy

$$D_e(\mathcal{E}) = \frac{1}{4\pi^3} \frac{1}{\frac{d\mathcal{E}}{dk}} \int_{\mathbf{k}=\text{const.}} dS_{\mathcal{E}} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k}{m_e^*}} 4\pi k^2 = \frac{m_e^*}{\pi^2 \hbar^2} k, \quad (22.10)$$

gdzie k przedstawimy jako funkcję $\mathcal{E}$ wykorzystując wzór (22.9)

$$k = \frac{\sqrt{2m_e^*(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{0e})}}{\hbar}. \quad (22.11)$$

Po podstawieniu wzoru (22.11) do (22.10) otrzymujemy gęstość stanów w paśmie przewodnictwa

$$D_e(\mathcal{E}) = \frac{m_e^*}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_e^*(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{0e})}. \quad (22.12)$$

Analogicznie, w przypadku dziur w paśmie walencyjnym ich energię w przybliżeniu parabolicznym możemy zapisać

$$\mathcal{E}_h(k) = \mathcal{E}_{0h} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}, \quad (22.13)$$

gdzie $\mathcal{E}_{0h}$ oznacza energię na wierzchołku pasma walencyjnego.

Postępując podobnie jak w przypadku elektronów możemy znaleźć gęstość stanów dziurowych w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego

$$D_h(\mathcal{E}) = \frac{N_h(\mathcal{E})}{V} = \frac{m_h^*}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_h^*(\mathcal{E}_{0h} - \mathcal{E})}. \quad (22.14)$$

Temat 23. Koncentracja nośników i poziom Fermiego w półprzewodnikach

23.1. Półprzewodnik samoistny

W półprzewodnikach koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa n jest zwykle mała w porównaniu do gęstości poziomów w tym paśmie, a energia Fermiego $\mathcal{E}_F$ leży poniżej dna pasma przewodnictwa. W takiej sytuacji $(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) \gg k_B T$ i funkcję Fermiego $f_e(\mathcal{E})$ opisującą prawdopodobieństwo zapelnienia stanu o energii $\mathcal{E}$ możemy przybliżyć funkcją rozkładu Boltzmann

$$f_e(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp[(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/k_B T] + 1} \approx \exp[-(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/k_B T]. \quad (23.1)$$

Gęstość stanów w paśmie przewodnictwa $D_e(\mathcal{E})$ została wyprowadzona wcześniej w Temacie 22, wzór (22.12), przy wykorzystaniu przybliżenia parabolicznego:

$$D_e(\mathcal{E}) = \frac{m_e^*}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_e^*(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{0e})}, \quad (23.2)$$

gdzie $\mathcal{E}_{0e}$ jest energią elektronu na dnie pasma przewodnictwa. Koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa (zdefiniowana jako liczba elektronów na jednostkę objętości) jest równa

$$n = \int_{\mathcal{E}_{0e}}^{\infty} D_e(\mathcal{E}) f_e(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp(\mathcal{E}_F / k_B T) \int_{\mathcal{E}_{0e}}^{\infty} \sqrt{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{0e}} \exp(-\mathcal{E} / k_B T) d\mathcal{E}. \quad (23.3)$$

Wykonanie podstawienia

$$x = \sqrt{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{0e})/k_B T} \quad (23.4)$$

prorowadzi do wzoru w postaci

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{0e}}{k_B T}\right) 2(k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} x^2 \exp(-x^2) dx, \quad (23.5)$$

w którym występuje całka znana z tablic

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-x^2) dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi}. \quad (23.6)$$

Ze wzorów (23.5) i (23.6) otrzymujemy

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{0e}}{k_B T}\right) = N_{ef} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{0e}}{k_B T}\right), \quad (23.7)$$

gdzie N_{ef} jest efektywną gęstością stanów.

Wyprowadzenie analogicznej zależności dla dziur elektronowych w paśmie walencyjnym przebiega podobnie z wyjątkiem następujących różnic:

- masę efektywną elektronu m_e^* należy zastąpić przez masę efektywną dziury m_h^* ,
- energię $\mathcal{E}_{0e}$ zastępujemy przez energię na wierzchołku pasma walencyjnego $\mathcal{E}_{0h}$,
- odwracamy znaki przy wszystkich wielkościach opisujących energie.

$$p = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_{0h} - \mathcal{E}_F}{k_B T}\right) = P_{ef} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_{0h} - \mathcal{E}_F}{k_B T}\right) \quad (23.8)$$

W półprzewodniku samoistnym dziury w paśmie walencyjnym powstają przez termiczne wzbudzenie elektronów do pasma przewodnictwa, tak więc ich koncentracje muszą być równe. Przyrównując koncentracje dane wzorami (23.7) i (23.8) otrzymujemy

$$\exp\left(\frac{2\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{0e} - \mathcal{E}_{0h}}{k_B T}\right) = \left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)^{3/2}, \quad (23.9)$$

$$\mathcal{E}_F = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{0e} + \mathcal{E}_{0h}) + \frac{3}{4}k_B T \ln \frac{m_h^*}{m_e^*}. \quad (23.10)$$

W przypadku gdy masy efektywne dziur i elektronów są równe poziom Fermiego leży dokładnie w środku przerwy energetycznej. Sytuacja taka występuje także w temperaturze $T = 0$ niezależnie od wartości mas efektywnych. Poziom Fermiego w półprzewodnikach ma więc inny sens fizyczny niż w metalach. Poziom leżący w przerwie energetycznej nie może oddzielać stanów obsadzonych od nieobsadzonych i należy go traktować jedynie jako parametr w funkcji rozkładu (23.1).

Przy różnych masach efektywnych dziur i elektronów poziom Fermiego zależy liniowo od temperatury. Zmiany te są jednak małe w porównaniu do szerokości przerwy energetycznej. Przykładowo w temperaturze pokojowej $T = 293$ K wyraz opisujący wpływ temperatury we wzorze (23.10) wynosi $(3/4)k_B T \approx 0,019$ eV.

23.2. Prawo działania mas

Po pomnożeniu koncentracji n i p danych wzorami (23.7) i (23.8) oraz wprowadzeniu oznaczenia E_g dla szerokości przerwy energetycznej

$$E_g = \mathcal{E}_{0e} - \mathcal{E}_{0h}. \quad (23.11)$$

otrzymujemy związek zwany *prawem działania mas*

$$n p = \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right). \quad (23.12)$$

Z prawa działania mas wynikają następujące wnioski:

1) W półprzewodnikach samoistnych

Z warunku równości koncentracji elektronów przewodnictwa i dziur $n_i = p_i$ oraz z prawa (23.12) otrzymujemy

$$n_i = p_i = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right), \quad (23.13)$$

gdzie indeks „i” oznacza samoistny (*ang. intrinsic*).

2). W półprzewodniku domieszkowanym

Podczas wyprowadzania prawa działania mas (23.12) wykorzystane zostało jedynie przybliżenie paraboliczne zależności $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, natomiast nigdzie nie założyliśmy, że materiał jest półprzewodnikiem samoistnym, tak więc prawo to obowiązuje także dla półprzewodników domieszkowanych. Ponieważ w ustalonej temperaturze iloczyn koncentracji np jest stały,

$$n p = n_i^2, \quad (23.14)$$

więc wprowadzenie domieszki zwiększającej koncentrację elektronów n powoduje jednocześnie spadek koncentracji dziur p . Całkowitą koncentrację nośników $n + p$ w zanieczyszczonym kryształcie możemy bardzo silnie zmniejszyć poprzez kontrolowane wprowadzanie odpowiednich domieszek. Proces taki nazywamy **kompensacją**.

23.3. Półprzewodnik domieszkowany

W półprzewodniku domieszkowanym występują dodatkowe źródła nośników prądu i dlatego

$$n - p = \Delta n \neq 0. \quad (23.15)$$

Równania (23.7) i (23.8) opisujące równowagowe koncentracje nośników pozostają poprawne, z tym że wartość energii Fermiego w półprzewodniku domieszkowym $\mathcal{E}_F$ ulegnie zmianie względem wartości $\mathcal{E}_{F(i)}$ dla półprzewodnika samoistnego. Stąd możemy zapisać

$$n = n_i \exp\left(+\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{F(i)}}{k_B T}\right) \quad \text{oraz} \quad p = p_i \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{F(i)}}{k_B T}\right). \quad (23.16)$$

Ze wzorów (23.15) i (23.16) otrzymujemy związek

$$\frac{\Delta n}{n_i} = 2 \sinh\left(\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{F(i)}}{k_B T}\right). \quad (23.17)$$

W półprzewodnikach donorowych $\Delta n > 0$, zatem energia Fermiego $\mathcal{E}_F > \mathcal{E}_{F(i)}$,
w półprzewodnikach akceptorowych $\Delta n < 0$, zatem energia Fermiego $\mathcal{E}_F < \mathcal{E}_{F(i)}$.

Wyznamy teraz gęstość większościowych nośników prądu w półprzewodniku typu n . Analogiczne związki można wyprowadzić dla półprzewodnika typu p , który zostanie tutaj pominięty.

1). Przypadek niskich temperatur - obszar wymrażania nośników.

Funkcję rozkładu Fermiego możemy zastosować także do opisu koncentracji elektronów na poziomach donorowych o energii $\mathcal{E}_D$

$$n_D = N_D f_e(\mathcal{E}_D) = \frac{N_D}{\exp[(\mathcal{E}_D - \mathcal{E}_F)/k_B T] + 1}, \quad (23.18)$$

gdzie N_D jest koncentracją domieszek donorowych. W niezbyt wysokich temperaturach $E_g \gg k_B T$ i niemal wszystkie elektrony w paśmie przewodnictwa pochodzą z jonizacji donorów, stąd

$$n \approx N_D - n_D = N_D \left\{ 1 - \frac{1}{\exp[(\mathcal{E}_D - \mathcal{E}_F)/k_B T] + 1} \right\} = \frac{N_D}{\exp[(\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_D)/k_B T] + 1}. \quad (23.19)$$

Energję Fermiego $\mathcal{E}_F$ możemy wyeliminować wykorzystując wyprowadzony wcześniej wzór (23.7), z którego wyznaczamy

$$\exp\left(\frac{\mathcal{E}_F}{k_B T}\right) = \frac{n}{N_{ef}} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_{0e}}{k_B T}\right) \quad (23.20)$$

i podstawiamy do (23.19) otrzymując

$$n \approx \frac{N_D}{\frac{n}{N_{ef}} \exp(\mathcal{E}_d / k_B T) + 1}, \quad (23.21)$$

$$\frac{n^2}{N_{ef}} \exp(\mathcal{E}_d / k_B T) + n \approx N_D, \quad (23.22)$$

gdzie $\mathcal{E}_d = \mathcal{E}_{0e} - \mathcal{E}_D$ jest energią jonizacji donora. Jest to równanie kwadratowe ze względu na n , które ma tylko jedno rozwiązanie $n > 0$

$$n \approx 2N_D \left[1 + \sqrt{1 + 4 \frac{N_D}{N_{ef}} \exp(\mathcal{E}_d / k_B T)} \right]^{-1}. \quad (23.23)$$

W temperaturach tak niskich, że $4(N_D/N_{ef})\exp(\mathcal{E}_d/k_B T) \gg 1$ otrzymujemy przybliżenie

$$n \approx \sqrt{N_D N_{ef}} \exp(-\mathcal{E}_d / 2k_B T). \quad (23.24)$$

2). Średnie temperatury - obszar nasycenia.

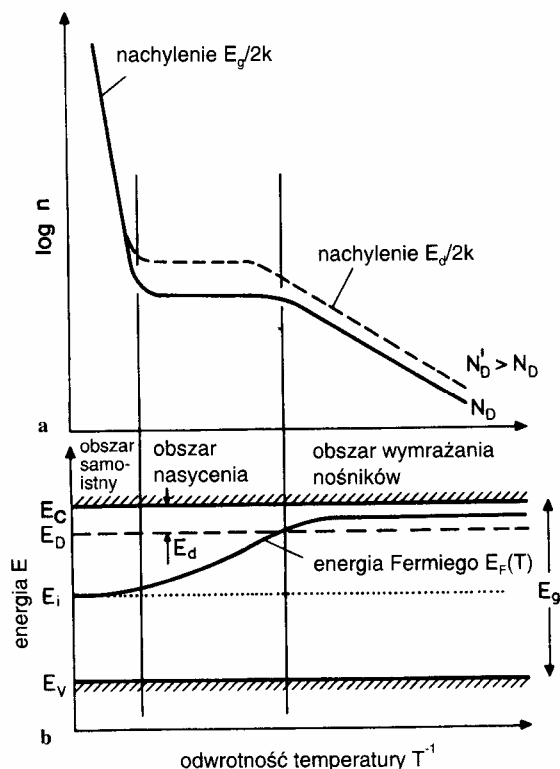
Powyżej pewnej temperatury niemal wszystkie domieszki są już zjonizowane, natomiast średnia energia drgań termicznych $k_B T \ll E_g$. W takiej sytuacji można zaniedbać elektrony wzbudzone z pasma walencyjnego, natomiast równanie (23.23) przechodzi w

$$n \approx N_D = \text{const.} \quad (23.25)$$

3). Wysokie temperatury - przewodnictwo samoistne.

Przy dalszym wzroście temperatury koncentracja nośników n_i wzbudzonych z pasma walencyjnego rośnie i w końcu przekracza koncentrację elektronów wzbudzonych z donorów n_D . W tym zakresie temperatur $n \approx n_i$, gdzie koncentracja nośników w półprzewodniku samoistnym jest opisana wzorem (23.13).

Przedstawiając zależność logarytmu koncentracji nośników $\log(n)$ od odwrotności temperatury T^{-1} na jednym wykresie dla wszystkich omówionych obszarów temperatur otrzymamy trzy w przybliżeniu prostoliniowe odcinki o następujących nachyleniach prostej: $E_d/2k_B$, 0, $E_g/2k_B$ w kolejności od najmniejszej do największej temperatury (rys. 23.1).



Rys. 23.1. Jakościowe zależności w półprzewodniku typu n w funkcji odwrotności temperatury T^{-1} . (a) koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa n , (b) energia Fermiego E_F [4]. Oznaczenia na rysunku: E_C - dolna krawędź pasma przewodnictwa, E_V - górna krawędź pasma walencyjnego.

Temat 24. Ruchliwość nośników i przewodnictwo elektryczne półprzewodników

Definicja 24.1.

Ruchliwością nośników prądu nazywamy stosunek średniej prędkości dryftu v_d w polu elektrycznym do natężenia E pola

$$\mu = \frac{v_d}{E} . \quad (24.1)$$

- W metalach wystarczy rozpatrywać tylko elektrony na krawędzi energii Fermiego.
- W półprzewodnikach ruchliwości elektronów i dziur μ_n i μ_p są wartościami uśrednionymi po obsadzonych stanach elektronowych odpowiednio w dolnej części pasma przewodnictwa i w górnej części pasma walencyjnego. Masa efektywna dziur jest z reguły większa niż masa efektywna elektronów w półprzewodniku i dlatego ruchliwość dziur jest mniejsza (tabela 24.1). Ruchliwość elektronów w półprzewodnikach jest znacznie większa niż w metalach, np. w germanie jest ok. 100 razy większa niż w miedzi.

Tabela 24.1. Ruchliwości elektronów μ_n i dziur μ_p [$\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$] w wybranych półprzewodnikach [3].

Półprzewodnik	Si	Ge	InSb	InAs	PbS
μ_p	0,060	0,190	0,075	0,046	0,060
μ_n	0,150	0,390	7,700	3,300	0,055

Ruchliwość nośników w półprzewodnikach zależy silnie od temperatury:

- W niskich temperaturach istotne jest rozpraszanie nośników na zjonizowanych domieszkach. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się prędkość nośników i maleje czas oddziaływania centrum rozpraszającego na każdy nośnik prądu. Temperaturowa zależność ruchliwości uwarunkowana rozpraszaniem na jonach jest funkcją potęgową

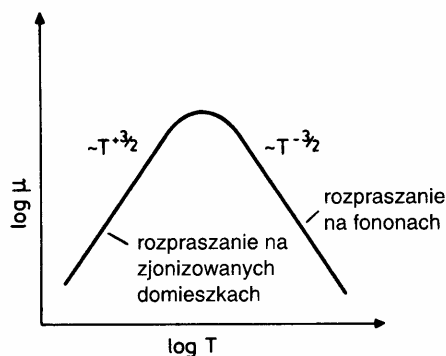
$$\mu_{\text{dom}} \sim T^{3/2} . \quad (24.2)$$

- W wysokich temperaturach o ruchliwości nośników prądu decyduje rozpraszanie na fononach. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie liczba fononów, wskutek czego maleje ruchliwość

$$\mu_{\text{fon}} \sim T^{-3/2} . \quad (24.3)$$

- Ponadto w bardzo niskich temperaturach istotne staje się rozpraszanie nośników na deformacjach neutralnych elektrycznie (niezjonizowane domieszki, defekty punktowe, dyslokacje). Rozpraszanie tego typu jest niezależne od temperatury.

W pośrednim obszarze temperatur pojawia się maksimum ruchliwości (rys. 24.1). Położenie maksimum przesuwają się w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem koncentracji domieszek.



Rys. 24.1. Schematyczna zależność ruchliwości μ od temperatury T dla półprzewodnika [4].

Przewodność elektryczną właściwą σ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$] jednorodnego półprzewodnika, w którym prąd jest przenoszony zarówno przez elektrony, jak i dziury można zapisać w postaci:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (24.4)$$

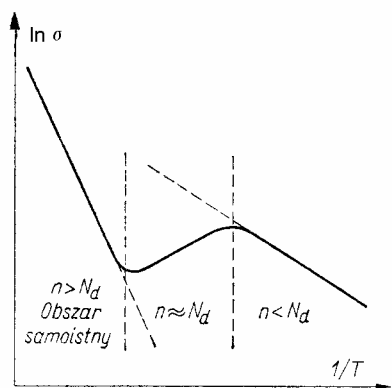
gdzie μ_n i μ_p oznaczają odpowiednio ruchliwości elektronów i dziur, n i p – koncentracje elektronów i dziur. Przewodność σ nie ma charakteru tensorowego. Gęstość prądu $\mathbf{j}$ płynącego pod wpływem pola elektrycznego $\mathbf{E}$ wynosi

$$\mathbf{j} = e(n\mu_n + p\mu_p) \mathbf{E}. \quad (24.5)$$

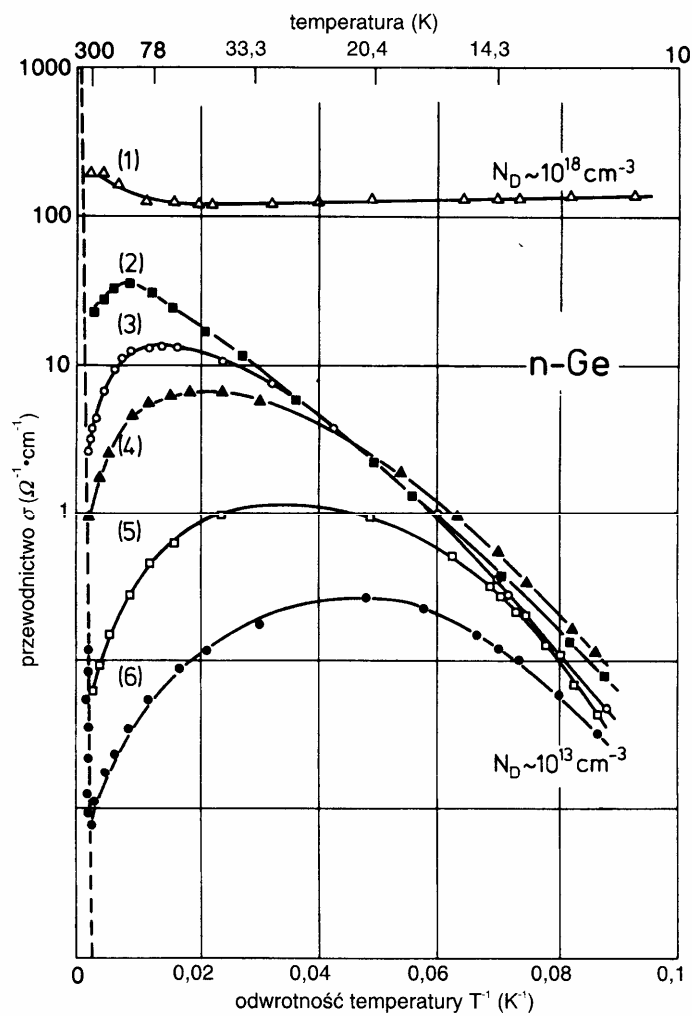
Temperaturową zależność $\sigma(T)$ w półprzewodniku typu n można więc określić na podstawie omówionych wcześniej zależności koncentracji $n(T)$ (temat 23) i ruchliwości $\mu_n(T)$. Dla większości półprzewodników można wyróżnić trzy charakterystyczne obszary temperatur:

- 1). W bardzo niskich temperaturach zależność $\sigma(T)$ jest zdeterminowana przez zależność koncentracji elektronów w paśmie przewodnictwa pochodzących z jonizacji domieszek donorowych $n(T) \sim \exp(-\mathcal{E}_d/2k_B T)$, natomiast zmiana ruchliwości $\mu_n(T)$ jest mniej istotna.
- 2). W pośrednim obszarze temperatur niemal wszystkie domieszki są już zjonizowane, natomiast wzbudzenia elektronów z pasma walencyjnego można zaniedbać, zatem $n \approx \text{const}$. Przewodnictwo σ maleje jednak ze wzrostem temperatury z powodu obniżania się ruchliwości elektronów μ_n na skutek rozpraszania na fononach.
- 3). Przy dalszym wzroście temperatury półprzewodnik zaczyna zachowywać się jak półprzewodnik samoistny. Najważniejszym mechanizmem decydującym o zależności $\sigma(T)$ staje się wówczas wzrost koncentracji elektronów wzbudzanych z wierzchołka pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa $n(T) \sim \exp(-\mathcal{E}_g/2k_B T)$.

Teoretyczną zależność logarytmu przewodności $\log(\sigma)$ od odwrotności temperatury $1/T$ przedstawiono schematycznie na rys. 24.2, natomiast zależność doświadczalna otrzymana dla germanu przy różnych koncentracjach domieszek donorowych jest pokazana na rys. 24.3.



Rys. 24.2. Schematyczna zależność $\ln(\sigma)$ od $1/T$ dla półprzewodnika typu n .



Rys. 24.3. Wyznaczona doświadczalnie zależność przewodnictwa σ germanu typu n od odwrotności temperatury. Koncentracje domieszek donorowych N_D dla próbek od (1) do (6) zmieniają się od 10^{18} do 10^{13} cm^{-3} [4].

Temat 25. Termodynamiczne modele blokowe wzrostu kryształów

W modelach blokowych wzrostu kryształów wszystkie zjawiska zachodzące na powierzchni kryształu zostały sprowadzone do przyłączania i odłączania identycznych bloków fazy stałej. Bloki te mogą znaleźć się tylko w węzłach prostej sieci krystalicznej – zwykle prostej sieci regularnej lub tetragonalnej.

W termodynamicznych modelach blokowych rozważa się minimum energii swobodnej granicy faz. Modele znane z literatury można podzielić ze względu na ograniczenia nakładane na grubość granicy faz ciało stałe-faza macierzysta:

1. Model Jacksona [1] – granica o grubości jednej warstwy bloków,
2. Model Mutaftschieva – granica dwuwarstwowa,
3. Model Temkina [2] – bez ograniczeń dla grubości granicy faz.

W kinematycznych modelach blokowych rozważa się sekwencje elementarnych zjawisk opisanych poprzez średnie częstotliwości zachodzenia. Takie modele są głównie podstawą komputerowych symulacji Monte Carlo.

25.1. Termodynamiczny model Jacksona [1]

W modelu Jacksona rozważana jest tylko jedna ściana (001) kryształu z układu regularnego lub tetragonalnego. Warunki wzrostu kryształu są opisane dwoma parametrami:

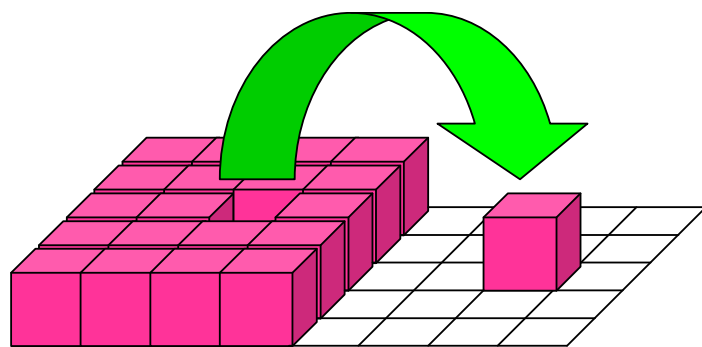
- 1). Współczynnik Temkina zdefiniowany wzorem

$$\alpha = \frac{4\Phi}{k_B T}, \quad (25.1)$$

gdzie 4 – liczba wszystkich bocznych sąsiadów stałych i ciekłych danego bloku, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura, Φ – średnia zmiana energii na jedno wiązanie gdy wymieniany jest blok z obszaru całkowicie stałego z obszaru całkowicie ciekłego

$$\Phi = \frac{1}{2}(\Phi_{ss} + \Phi_{ff}) - \Phi_{sf}, \quad (25.2)$$

gdzie Φ_{ss} , Φ_{ff} , Φ_{sf} są ujemnymi energiami wiązania bloków odpowiednio solid-solid, fluid-fluid, solid-fluid.



Zrywane są:
4 wiązania solid-solid,
4 wiązania fluid-fluid,

powstaje:
8 wiązań solid-fluid.

Rys. 25.1. Przemieszczenie bloku stałego pierwotnie wbudowanego w obszar całkowicie stały.

- 2). Współczynnik chropowacenia kinetycznego - opisuje siłę napędową krystalizacji

$$\beta = \frac{\mu_f - \mu_s}{k_B T}, \quad (25.3)$$

gdzie: μ_f – potencjał chemiczny fazy ciekłej/gazowej (*ang.* fluid),
 μ_s – potencjały chemiczne fazy stałej (*ang.* solid).

Można wykazać, że w roztworze doskonałym

$$\beta = \ln(1 + \sigma), \quad (25.4)$$

gdzie σ jest względnym przesyleniem fazy macierzystej. Dla niewielkich przesyleni

$$\beta \approx \sigma. \quad (25.5)$$

Definicja

Roztwór doskonały (lub mieszanina doskonała) to taki roztwór (mieszanina), który powstając w izotermiczno-izobarycznym procesie dyfuzji nie doznaje zmiany objętości i energii wewnętrznej.

W modelu Jacksona jako termodynamiczny stan odniesienia (*ang.* reference state) rozważa się jednowarstwową granicę faz złożoną z $N = N_s + N_f$ bloków:

- N_s bloków w obszarze w 100% stałym oraz
- N_f bloków w obszarze w 100% ciekłym/gazowym.

Energia swobodna takiego układu

$$F^r = \mu_s N_s + \mu_f N_f - PV + \dots, \quad (25.6)$$

gdzie wyrażenie $(-PV + \dots)$ jest nieistotne dla dalszych rozważań i zostanie pominięte. Gdy stałe i ciekłe/gazowe jednostki ulegają wymieszaniu (bez zmiany temperatury, ciśnienia i objętości) oraz energia swobodna jest równa

$$F = F^r + \Delta U_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}, \quad (25.7)$$

gdzie zakłada się stałość F^r podczas mieszania (stałość potencjałów chemicznych), ΔU_{mix} jest energią mieszania, ΔS_{mix} jest entropią mieszania.

Energia mieszania ΔU_{mix} wynika z powstawania wiązań typu solid-fluid w miejsce rozrywanych wiązań solid-solid oraz fluid-fluid

$$\Delta U_{\text{mix}} = \Phi N_{\text{sf}} = kT\alpha N_{\text{sf}}/4, \quad (25.8)$$

gdzie N_{sf} jest liczbą wiązań pomiędzy blokami solid-fluid w warstwie granicznej.

Przybliżenie Bragga-Williamsa

Rozkład statystyczny N_{sf}/N w zależności od parametrów α i β nie został analitycznie znaleziony. Cechą wspólną wszystkich trzech modeli Jacksona, Mutaftschieva oraz Temkina jest wykorzystanie przybliżenia Bragga-Williamsa (zwanego też przybliżeniem zerowego rzędu) w celu oszacowania N_{sf}/N . Zakłada się całkowicie losowe wymieszanie bloków stałych oraz ciekłych/gazowych. W konsekwencji prawdopodobieństwo znalezienia bloku stałego w pewnym wybranym miejscu nie zależy od wypełnienia miejsc sąsiednich i jest równe ułamkowi bloków stałych wśród wszystkich bloków w warstwie $x_s = N_s/N$. Stąd wynika, że

$$N_{\text{sf}} = 4 N x_s (1 - x_s). \quad (25.9)$$

Przybliżenie to prowadzi do zawyżonego oszacowania liczby N_{sf} w stosunku do wyników symulacji Monte Carlo, wskazujących na preferowanie wiązań między blokami jednego rodzaju.

Entropia w termodynamicznym stanie odniesienia wynosi

$$S^r = 0. \quad (25.10)$$

Entropię po wymieszaniu bloków stałych i ciekłych/gazowych wyznaczymy ze wzoru Boltzmann

$$S_{\text{mix}} \approx k_B \ln(g), \quad (25.11)$$

gdzie g jest liczbą sposobów na które można rozmieścić $N = N_s + N_f$ bloków w warstwie

$$g = \frac{N!}{N_s! N_f!}. \quad (25.12)$$

Dla dużych X stosuje się przybliżenie Sterlinga

$$\ln X! \approx X \ln X - X \quad (25.13)$$

i otrzymujemy entropię mieszania

$$\frac{S_{\text{mix}}}{N k_B} = -x_s \ln x_s - (1 - x_s) \ln(1 - x_s). \quad (25.14)$$

Wzór Boltzmanna w postaci (25.11) obowiązuje tylko dla stanów jednakowo prawdopodobnych, zatem ponownie jest tu użyte wspomniane wcześniej przybliżenie zerowego rzędu.

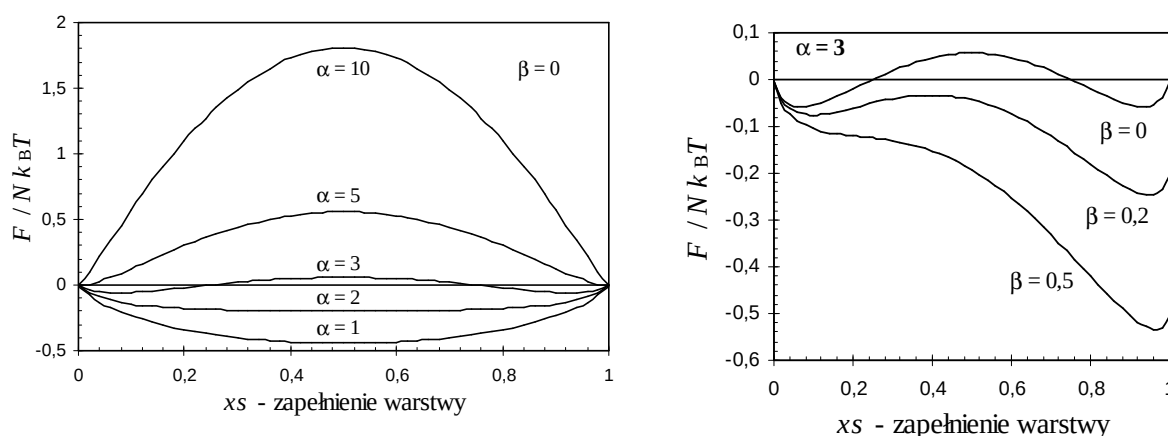
Po podstawieniu wzorów (25.3), (25.6), (25.8), (25.9) i (25.14) do (25.7) oraz rozwinięciu $N_f = (1 - N_s)$ i $\Delta S_{\text{mix}} = S_{\text{mix}} - S^r$ otrzymujemy

$$f(x_s) = \frac{F}{N k_B T} = -\beta x_s \left\langle -\frac{\mu_f}{k_B T} \right\rangle + \alpha x_s (1 - x_s) + x_s \ln x_s + (1 - x_s) \ln(1 - x_s). \quad (25.15)$$

gdzie niezależny od x_s wyraz $-\mu_f/k_B T$ można pominąć w dalszej analizie funkcji $f(x_s)$. Wykres zależności $f(x_s)$ dla wybranych wartości parametrów α i β pokazano na rys. 25.3. Można pokazać, że funkcja (25.15) ma jedno albo dwa minima, a krytyczna wartość β_{crit} przy której zmienia się liczba minimów jest dana wzorem

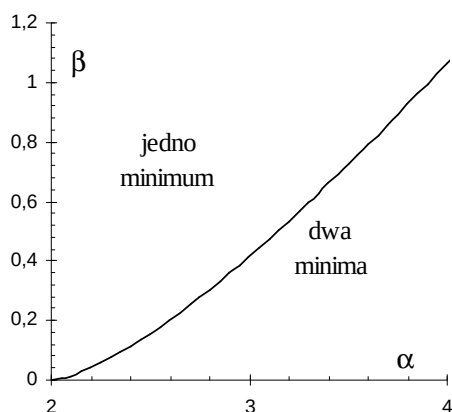
$$\beta_{\text{crit}} = \pm \left(\alpha \sqrt{1 - 2/\alpha} + \ln \frac{1 - \sqrt{1 - 2/\alpha}}{1 + \sqrt{1 - 2/\alpha}} \right). \quad (25.16)$$

- W przypadku braku przesycenia $\beta = 0$:
 $\alpha \leq 2 \rightarrow$ funkcja $f(x_s)$ ma jedno minimum przy $x_s = 0,5$; stabilna jest mieszanina bloków stałych i ciekłych,
 $\alpha > 2 \rightarrow$ funkcja $f(x_s)$ ma dwa minima, które przy wzroście α dążą do granic $x_1 = 0$ i $x_2 = 1$, tzn. stabilne są niewymieszane obszary niemal ciekłe i osobno obszary niemal stałe.
- Wzrost przesycenia β przy $\alpha > 2$ przyczynia się do zaniku minimum dla x_s bliskiego 0, co oznacza, że stabilna pozostaje tylko faza stała i następuje szybka chaotyczna krystalizacja.



Rys. 25.2. Wykresy funkcji $f(x_s)$ danej wzorem (25.15) w zależności od parametrów α i β .

Badanie liczby minimów funkcji $f(x_s)$ pozwala na określenie granicznych wartości parametrów α i β dla których zanikają bariery dla swobodnej krystalizacji.



Rys. 25.3. Liczba minimów funkcji $f(x_s)$ danej wzorem (25.16) w zależności od wartości parametrów α i β .

Jedno minimum funkcji $f(x_s)$ przy $\beta > 0$ oznacza, że stabilna jest tylko faza stała i nie ma bariery energetycznej dla szybkiej chaotycznej krystalizacji – ciągły mechanizm wzrostu. Następuje silne chropowacenie granicy faz.

Dwa minima funkcji $f(x_s)$ oznaczają, że stabilna jest zarówno faza ciekła jak i stała. Wzrost kryształu przy $\beta > 0$ może odbywać się przez rozrastanie się obszarów prawie stałych odpowiadających $x_s \approx 1$ (np. dwuwymiarowe zarodki, stopnie) kosztem obszarów niemal ciekłych (x_s bliskie 0).

25.3. Literatura podstawowa do tematu 25

- [1] P. Bennema, *KONA Powder and Particle*, nr 10 (1992), str. 25-40.
- [2] P. Bennema, G.H. Gilmer, w: *Crystal Growth: an Introduction*, ed. P. Hartman, North-Holland Publ., (1973), str. 263-327.

Temat 26. Komputerowe symulacje wzrostu kryształów metodą Monte Carlo

26.1. Idea Metody Monte Carlo

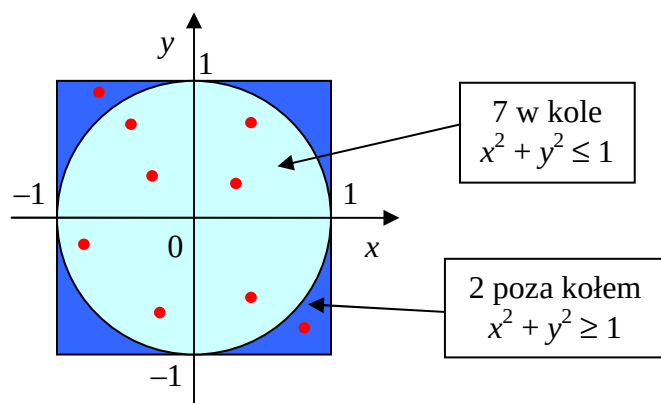
W metodzie Monte Carlo (MC) decyzje dotyczące przebiegu symulacji zapadają na podstawie wartości liczbowych otrzymanych z generatora liczb (pseudo)losowych. Metoda MC jest stosowana głównie do modelowania procesów zbyt złożonych, by można było przewidzieć wyniki w sposób analityczny, np.:

- symulacje zderzeń wysokoenergetycznych cząstek z jądrem atomowym,
- obliczanie całek oznaczonych z funkcji o nieznanym pierwotnym,
- symulacje ruchu samochodowego w dużym mieście.

Przykład - liczba π jako pole S okręgu o promieniu 1

Losujemy współrzędne punktów (x, y) przy użyciu generatora o rozkładzie równomiernym i zakresie $0 \dots 1$.

$$S = 2^2 \frac{N_{\text{w kole}}}{N}.$$



N	S
1	4
2	4
3	2,667
4	3
5	3,2
6	3,333
7	2,857
8	3
9	3,111
$+\infty$	3,142

Rys. 26.1. Przykładowy wynik losowania dla $N=9$.

Dokładność wyznaczenia wartości π rośnie ze wzrostem liczby losowań N .

26.2. Generatory liczb losowych

1). Generatory programowe

W bibliotekach standardowych dostarczanych z językami programowania najczęściej dostępne są generatory multiplikatywno-addytywne obliczające kolejną wartość pseudolosową x_i na podstawie poprzedniej x_{i-1} według wzoru

$$x_i = (a x_{i-1} + b) \bmod m, \quad (26.1)$$

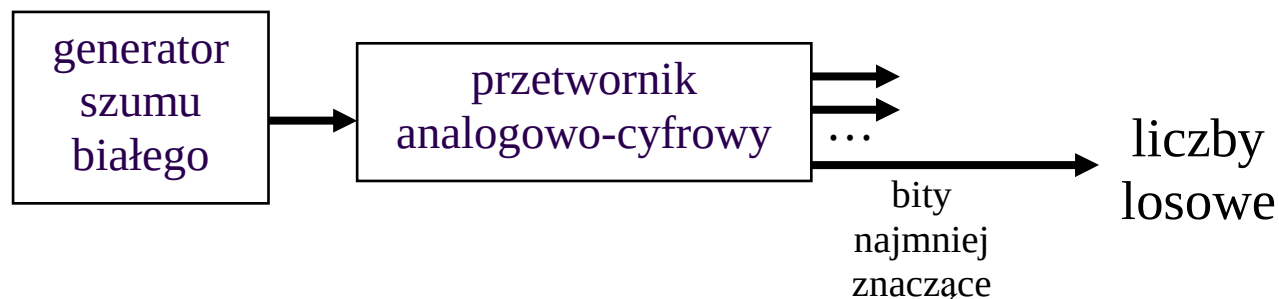
gdzie a , b i m są odpowiednio dobranymi stałymi. Stała a jest wybierana jako duża liczba pierwsza.

Przykładowo, generator liczb pseudolosowych całkowitych z przedziału $0 \dots (2^{15}-1)$ dostarczany jako funkcja `rand()` w bibliotece standardowej kompilatora Borland C++ 5.02 wykonuje następujące działania:

$$\begin{aligned} x_i &= (22695477 x_{i-1} + 1) \bmod 2^{32}, \\ RND_i &= (x_i / 2^{16}) \bmod 2^{15}, \end{aligned} \quad (26.2)$$

gdzie RND_i są wynikami zwracanymi przez funkcję `rand()`.

2). Generatory sprzętowe



Rys. 26.2. Schemat blokowy typowego sprzętowego generatora liczb losowych.

26.3. Symulacje wzrostu kryształów - skala zadania i typowe założenia

Przeprowadzenie symulacji 3D wzrostu kryształu o makroskopowych rozmiarach (np. sześcian $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$) obejmującej pełny czas wzrostu przekracza możliwości dostępnych obecnie komputerów.

W kryształach NaCl:

- Odległość między najbliższymi atomami
 $2,8 \cdot 10^{-10}\text{ m}$
- Liczba atomów w kryształach $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$
 $(1\text{ mm} / 2,8 \cdot 10^{-10}\text{ m})^3 \approx 4,5 \cdot 10^{19}$
- Liczba atomów na powierzchni ściany $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$
 $(1\text{ mm} / 2,8 \cdot 10^{-10}\text{ m})^2 \approx 1,3 \cdot 10^{13}$

Typowy komputer osobisty:

- Szybkość procesora (na 1 rdzeń)
 $3 \cdot 10^9\text{ cykl/s} \rightarrow \text{ok. } 10^5\text{ zjawisk/s} \approx 9 \cdot 10^9\text{ zjawisk/dzień}$
- Pamięć operacyjna
 $8\text{ GB} \approx 8 \cdot 10^9\text{ B}$

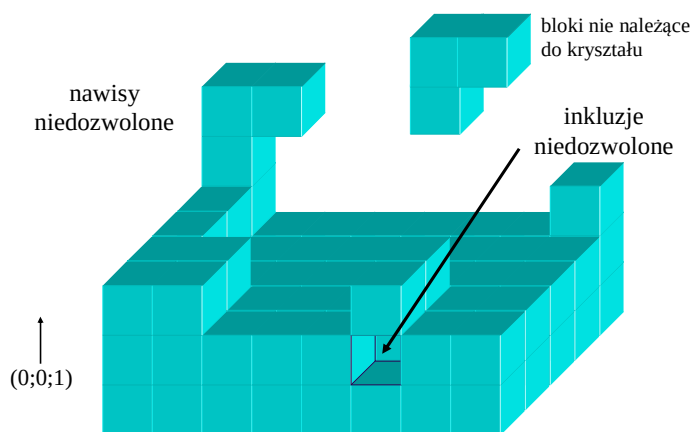
W celu umożliwienia przeprowadzenia pierwszych symulacji na przełomie lat 60-tych i 70-tych XX wieku przyjęto szereg założeń upraszczających przebieg symulacji [1,2]:

1. Identyczne jednostki-molekuły fazy stałej mogą zajmować miejsca tylko w węzłach idealnej prymitywnej sieci regularnej lub tetragonalnej (model blokowy).
2. Każda jednostka przestrzeni należy do fazy stałej (*ang.* solid) albo fazy ciekłej/gazowej (*ang.* fluid), tzn. nie ma miejsc pustych ani miejsc pośredniego typu.
3. Rozpatrywana jest powierzchnia tylko jednej ściany kryształu, zwykle o wskaźnikach (001).
4. Pod każdym blokiem stałym znajduje się blok stały. Założenie to znane jest jako SOS (*ang.* „solid on solid”). W konsekwencji wypełnienie dwóch kolejnych warstw blokami stałymi musi spełniać nierówność:

$$C_{n+1} \leq C_n, \quad (26.3)$$

gdzie $C_n = N_{ns}/N$; N_{ns} – liczba bloków stałych w n -tej warstwie, N – stała liczba wszystkich bloków w jednej warstwie.

Ponadto izolowany blok całkowicie otoczony cieczą nie może należeć do kryształu; nie są też możliwe nawisy bloków stałych.

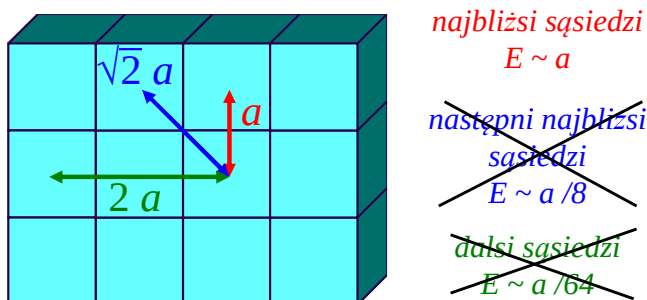


Rys. 26.3. Konsekwencje założenia SOS.

5. Zakłada się cykliczne połączenie przeciwległych krawędzi ściany kryształu (brak brzegów), tzn.

$$x_{M+1} = x_1, \quad y_{M+1} = x_1, \quad (26.4)$$
 gdzie M jest długością boku tablicy opisującej stan ściany kryształu.
6. Uwzględnia się wyłącznie oddziaływania między najbliższymi sąsiadami.

energia wiązania kowalencyjnego: $E \sim r^{-6}$



Rys. 26.4. Zanik energii wiązania jednostek wzrostu ze wzrostem ich odległości na przykładzie wiązania kowalencyjnego.

7. Na powierzchni kryształu mogą zachodzić trzy rodzaje zjawisk:
 - a) **kreacja** - przyłączenie jednostki wzrostu do powierzchni kryształu,
 - b) **anihilacja** - odłączenie jednostki wzrostu z powierzchni kryształu,
 - c) **dyfuzja powierzchniowa** - symulowana jako przesunięcie bloku na jedną z pozycji sąsiednich.

26.4. Częstotliwość zachodzenia kreacji i anihilacji

Częstotliwość zachodzenia procesu v_r związanego z pokonywaniem bariery energii jest opisana równaniem Arrheniusa:

$$v_r = \begin{cases} v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), & \text{dla } E_a > 0, \\ v_0, & \text{dla } E_a < 0. \end{cases} \quad (26.5)$$

gdzie:

- v_0 - częstotliwość prób zajścia zjawiska,
- E_a - energia aktywacji procesu relaksacyjnego [J/cząsteczkę],
- $k_B T$ - średnia energia drgań termicznych,
- T - temperatura [K].

Według Gilmera i Bennemy [1,2] podczas wzrostu kryształu z pary nie występuje bariera energetyczna dla kreacji, zatem częstotliwość kreacji nie zależy od konfiguracji powierzchni w

miejscu przyłączenia bloku do kryształu (rys. 26.5). Wraz ze wzrostem różnicy potencjałów chemicznych $\Delta\mu = \mu_f - \mu_s$ fazy gazowej oraz fazy stałej rośnie natomiast liczba jednostek wzrostu zderzających się z powierzchnią, zatem częstotliwość reakcji k_i^+ jednostek w miejscu, gdzie liczba sąsiadów bocznych jest równa i wynosi

$$k_0^+ = k_1^+ = k_2^+ = k_3^+ = k_4^+ = k^+ \sim e^{\Delta\mu/kT} = e^\beta, \quad (26.6)$$

gdzie β jest współczynnikiem chropowacenia kinetycznego zdefiniowanym wcześniej w temacie 25 podczas omawiania termodynamicznego modelu Jacksona

$$\beta = \frac{\mu_f - \mu_s}{k_B T}, \quad (26.7)$$

gdzie: μ_f – potencjał chemiczny fazy ciekłej/gazowej (*ang.* fluid),
 μ_s – potencjały chemiczne fazy stałej (*ang.* solid).

Istnienie bariery energetycznej dla anihilacji wynika z przerywania wiązań typu solid-solid o energii Φ_{ss} na jedno wiązanie oraz z różnicy potencjałów chemicznych fazy stałej i pary. Częstotliwość anihilacji k_i^- bloku mającego i najbliższych sąsiadów bocznych względem częstotliwości reakcji k_i^+ można wyrazić wzorem [1]

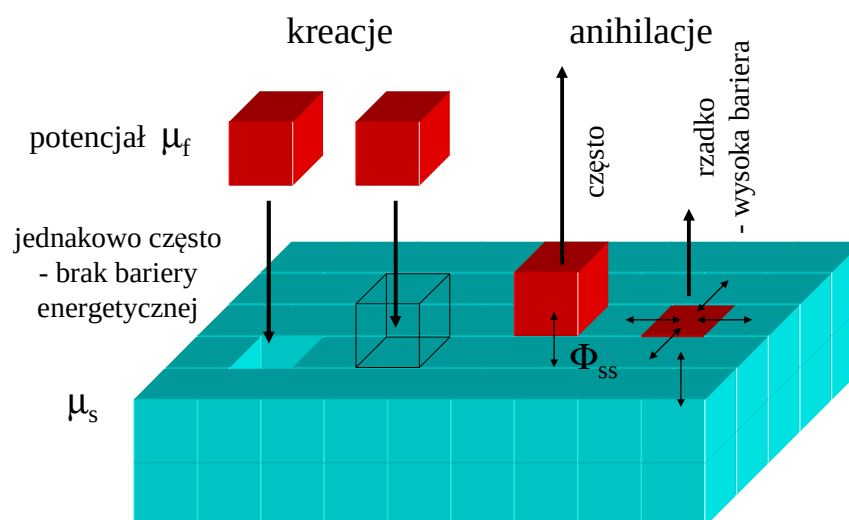
$$k_i^- / k_i^+ = \exp\left[\frac{\alpha}{2}(2-i) - \beta\right], \quad (26.8)$$

gdzie α jest współczynnikiem Temkina zdefiniowanym wcześniej w temacie 25

$$\alpha = \frac{4\Phi}{k_B T}, \quad \Phi = \frac{1}{2}(\Phi_{ss} + \Phi_{ff}) - \Phi_{sf}, \quad (26.9)$$

gdzie Φ oznacza średnią zmianę energii na jedno wiązanie gdy wymieniany jest blok z obszaru całkowicie stałego z blokiem z obszaru całkowicie gazowego/ciekłego, zaś Φ_{ss} , Φ_{ff} , Φ_{sf} są ujemnymi energiami wiązania bloków odpowiednio solid-solid, fluid-fluid, solid-fluid. W przypadku wzrostu z pary istotna jest tylko energia Φ_{ss} .

Ze względu na przyjęcie założenia SOS (solid on solid) istnienie sąsiada leżącego poniżej bloku stałego przy granicy faz jest zagwarantowane w każdej sytuacji i sąsiad ten nie jest uwzględniany w indeksach i symboli k_i^- i k_i^+ .

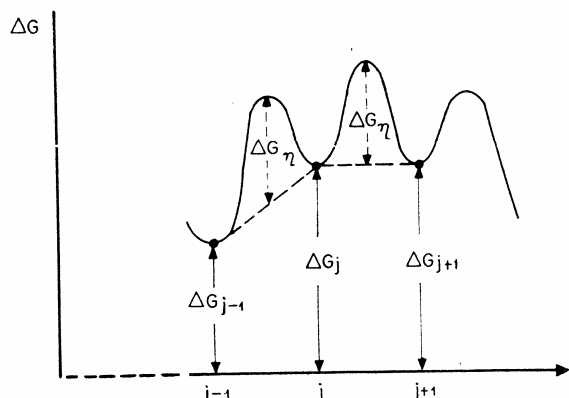


Rys. 26.5. Bariery energetyczne dla zjawisk elementarnych przy wzroście kryształu z pary.

Według Binsbergena [3] zachodzenie zjawisk w roztworze jest utrudnione z powodu występowania lepkości, z którą związana jest energia swobodna ΔG_η aktywacji przepływu lepkiego lub rotacji bloku (rys. 26.6). Całkowita energia aktywacji dla przejścia od pewnego stanu o energii swobodnej ΔG_{j-1} do stanu o energii ΔG_j wynosi

$$E_a = \Delta G_\eta + \frac{1}{2}(\Delta G_j - \Delta G_{j-1}), \quad (26.10)$$

gdzie energie ΔG_{j-1} oraz ΔG_j wynikają z rozważań nad wiązaniami zrywanymi oraz tworzonymi (rys. 26.7).



Rys. 26.6. Energia swobodna i -tej konfiguracji w przypadku wzrostu kryształu z roztworu [3].

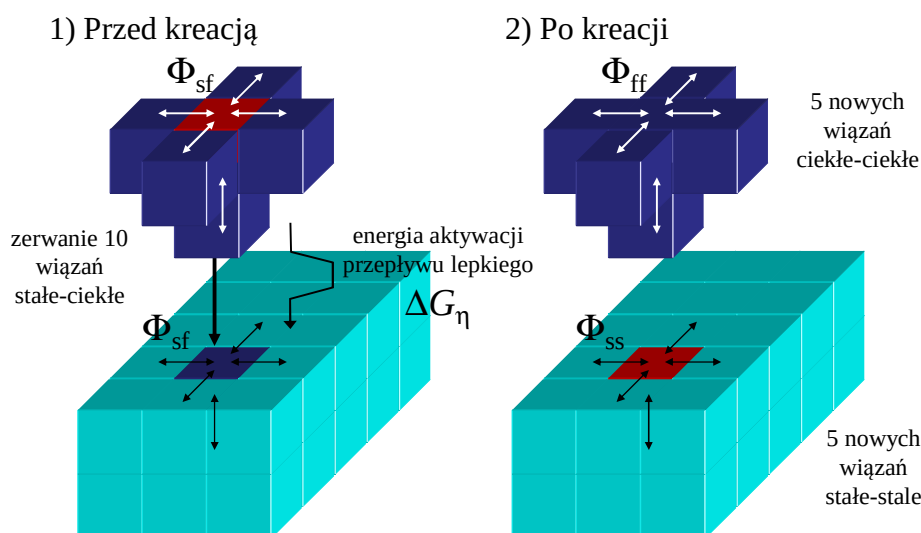
Częstotliwości kreacji i anihilacji w miejscu przy granicy faz otoczonym przez i sąsiadów bocznych można wyrazić wzorami (wzory pochodzące z [3] w zmienionym zapisie wg. [1]):

$$k_i^+ = f_t \cdot \exp\left[-\frac{\alpha}{4}(2-i) + \frac{\beta}{2}\right], \quad (26.11)$$

$$k_i^- = f_t \cdot \exp\left[\frac{\alpha}{4}(2-i) - \frac{\beta}{2}\right]. \quad (26.12)$$

Wyraz f_t można interpretować jako liczbę prób zajścia zjawiska w jednostce czasu związaną z energią swobodną aktywacji przepływu lepkiego ΔG_η

$$f_t = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_\eta}{kT}\right). \quad (26.13)$$



Rys. 26.7. Bariera energetyczna dla kreacji przy wzroście kryształu z roztworu.

26.5. Dyfuzja powierzchniowa

W modelu Gilmera i Bennemy dyfuzja powierzchniowa jest realizowana jako złożenie anihilacji z reakcją na jednej z 4-ech sąsiednich pozycji. Częstotliwość dyfuzji k_{ij} z miejsca otoczonego przez i sąsiadów do miejsca mającego j sąsiadów bocznych można więc wyrazić [1]

$$k_{ij} = r k_i^- k_j^+, \quad (26.14)$$

gdzie r jest stałą o wymiarze czasu, którą można obliczyć wykorzystując równanie dyfuzji Einsteina

$$D_s = \frac{a^2}{\tau}, \quad (26.15)$$

gdzie: a – stała sieci krystalicznej, D_s – stała dyfuzji powierzchniowej, $\tau = 1/k_{00}$ jest średnim czasem między przeskokami dyfuzji powierzchniowej po gładkiej powierzchni. Średnia droga dyfuzji powierzchniowej X_s wynosi

$$X_s = \sqrt{D_s \tau_c}, \quad (26.16)$$

gdzie $\tau_c = 1/k_0^-$ jest średnim czasem życia jednostki na gładkiej powierzchni. Po podstawieniu $i = j = 0$ do (26.14) i wykorzystaniu związków (26.15) i (26.16) otrzymujemy

$$r = \frac{k_{00}}{k_0^- k_0^+} = \frac{1}{k_0^+} \left(\frac{X_s}{a} \right)^2 \quad (26.17)$$

Związki (26.14)-(26.17) obowiązują dla dowolnych wzorów opisujących częstotliwości k_i^- oraz k_j^+ , w tym także dla wzorów (26.11) i (26.12) dotyczących wzrostu z roztworu. Można więc uzupełnić model Binsbergena [3], który w swej oryginalnej postaci nie uwzględniał zjawiska dyfuzji powierzchniowej.

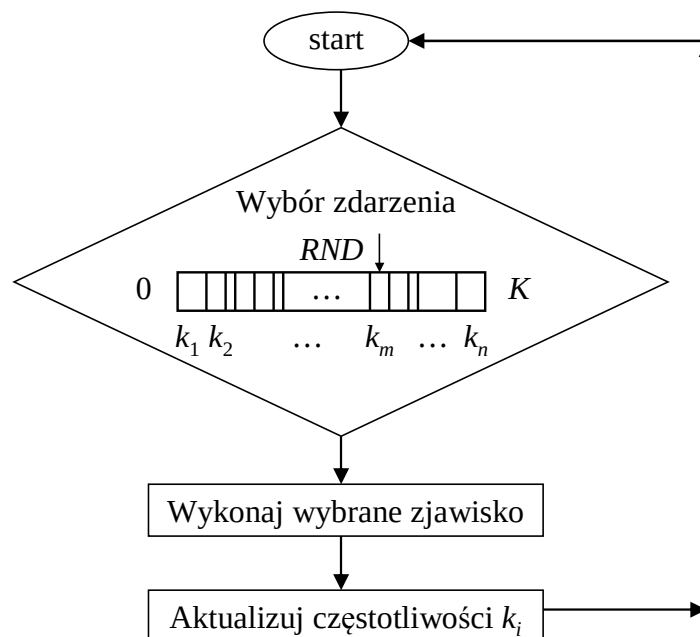
26.6. Algorytmy symulacji

Spotykane w literaturze algorytmy komputerowych symulacji wzrostu kryształów metodą Monte Carlo można podzielić na trzy grupy:

- 1) Algorytmy bez pustych losowań, w którym decyzje o zdarzeniach wybranych do realizacji podejmowane są przez porównania liczb (pseudo)losowych z przedziałami o szerokościach zmieniających się odpowiednio do zmian stanu powierzchni kryształu [4].
- 2) Algorytmy z pustymi losowaniami, w którym wybór zdarzenia odbywa się przez porównanie wylosowanych liczb z przedziałami o ustalonych szerokościach, natomiast dostosowanie rozkładu prawdopodobieństwa realizowanych zdarzeń do bieżącego stanu powierzchni kryształu uzyskuje się dzięki dodatkowej decyzji czy wybrane już zjawisko zostanie zrealizowane [1].
- 3) Algorytm „waiting list” – zdarzenia wylosowane dla wszystkich możliwych miejsc na powierzchni kryształu umieszcza się na liście uporządkowanej wg. wylosowanych czasów ich zajścia. Po realizacji zdarzenia pierwszego jest ono usuwane z listy i losowane ponownie dla późniejszej chwili czasu. Ponadto wszystkie inne zdarzenia zależne muszą być usunięte z listy i wylosowane ponownie z uwzględnieniem zmian stanu powierzchni. Algorytm „waiting list” nie będzie szerzej omawiany w niniejszym skrypcie.

W algorytmie bez pustych losowań (rys. 26.8) wykorzystuje się tablicę przechowującą częstotliwości $k_1 \dots k_n$ wszelkich możliwych procesów dla wszystkich dozwolonych miejsc. Przykładowo w modelu Gilmera i Bennemy w wybranym miejscu na powierzchni kryształu może zajść sześć różnych procesów: reakcja, anihilacja oraz dyfuzje powierzchniowe w czterech kierunkach. Tak więc dla kryształu o wymiarach 100×100 jednostek wzrostu konieczne jest przechowywanie 60000 częstotliwości. Po zrealizowaniu jednego procesu trzeba zaktualizować

częstotliwości k_i dla kilkudziesięciu procesów związanych z danym miejscem i miejscami sąsiednimi oraz zaktualizować sumę K . Uzyskanie dużej wydajności programu wymaga starannego wyboru takiej struktury danych, która gwarantuje optymalny kompromis między szybkością aktualizacji i szybkością wyszukiwania danych.



Rys. 26.8. Ogólny algorytm symulacji metodą Monte Carlo bez pustych losowań. W praktyce podejmowanie decyzji (oznaczone tutaj jako jeden krok) może być rozdzielone na kilka etapów.

W algorytmie z pustymi losowaniami (rys. 26.9) o wyborze zjawiska dyfuzji, kreacji albo anihilacji decyduje porównanie liczby losowej z przedziału $0 \dots IY_{\max}$ z przedziałami o stałych szerokościach [1]:

$$L_D = \frac{(k_{ij})_{\max}}{(k_i^+)_{\max} + (k_i^-)_{\max} + (k_{ij})_{\max}} IY_{\max}, \quad (26.18)$$

$$L_K = \frac{(k_i^+)_{\max}}{(k_i^+)_{\max} + (k_i^-)_{\max} + (k_{ij})_{\max}} IY_{\max}, \quad (26.19)$$

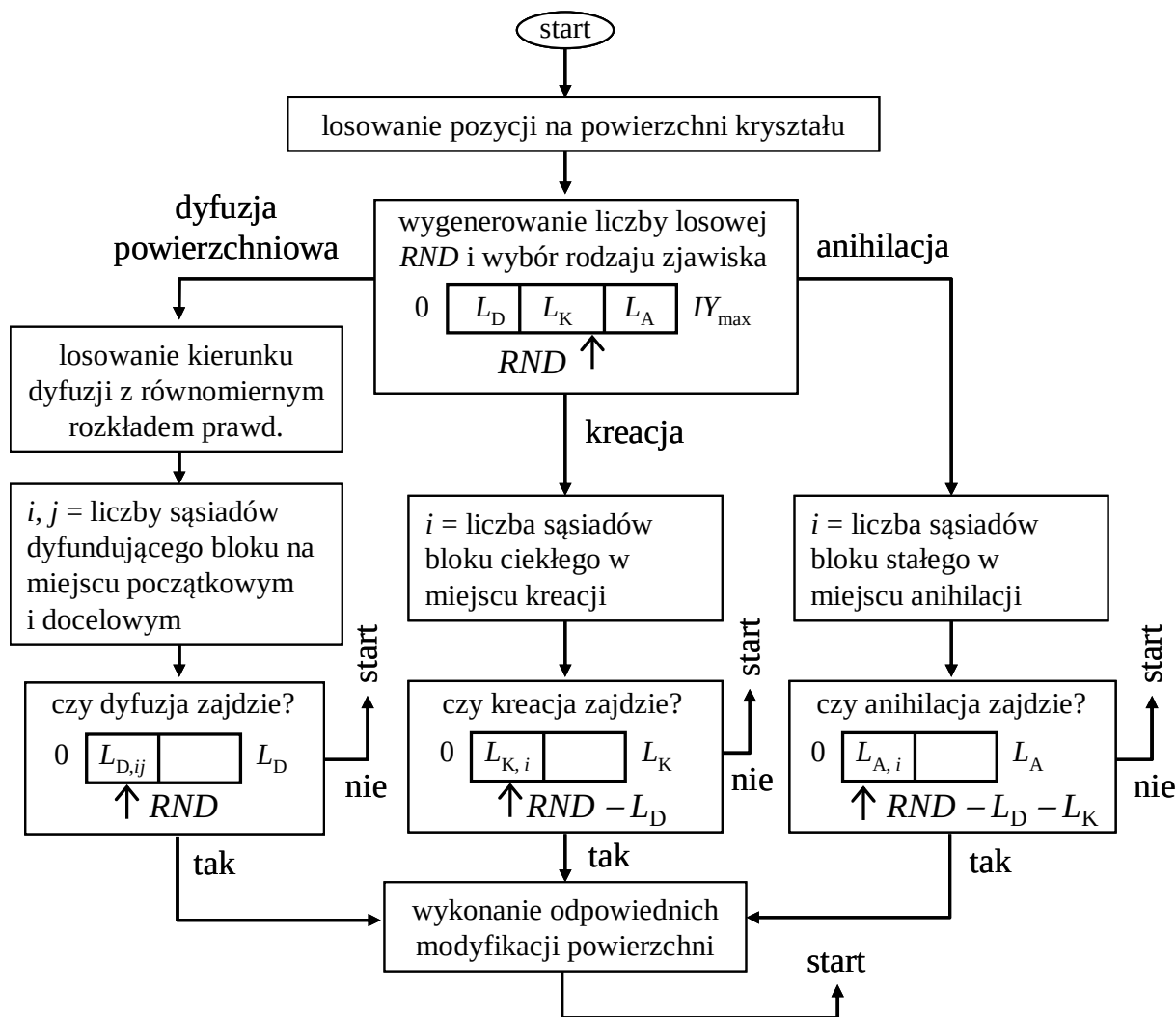
$$L_A = \frac{(k_i^-)_{\max}}{(k_i^+)_{\max} + (k_i^-)_{\max} + (k_{ij})_{\max}} IY_{\max}. \quad (26.20)$$

Na kolejnym etapie symulacji zapada decyzja czy wylosowane zdarzenie może zajść. W odpowiednim przedziale L_D , L_K albo L_A wydzielany jest podprzedział o długości $L_{D,ij}$, $L_{A,i}$ albo $L_{K,i}$ albo proporcjonalnej do częstotliwości zachodzenia zjawiska w wylosowanym miejscu

$$L_{D,ij} = \frac{k_{ij}}{(k_{ij})_{\max}} L_D; \quad L_{K,i} = \frac{k_i^+}{(k_i^+)_{\max}} L_K; \quad L_{A,i} = \frac{k_i^-}{(k_i^-)_{\max}} L_A. \quad (26.21)$$

Jeśli liczba losowa trafi w ten podprzedział, to powierzchnia symulowanego kryształu jest odpowiednio modyfikowana; jeśli nie - od razu rozpoczyna się nowy cykl symulacji.

Ze względu na prostą implementację tego algorytmu jego wydajność może być konkurencyjna przy niezbyt dużych wartościach parametru α . Liczba wygenerowanych zjawisk w porównaniu do liczby losowań maleje jednak szybko ze wzrostem wartości α .



Rys. 26.9. Algorytm symulacji wzrostu kryształów według Gilmera i Bennemy [1].

26.7. Szybkość i czas wzrostu ściany kryształu

W modelu Gilmera i Bennemy szybkość wzrostu ściany kryształu została zdefiniowana [1,2] przy wykorzystaniu różnicy strumienia jednostek przyłączanych do kryształu I^+ i strumienia jednostek anihilujących I^- :

$$R = \frac{d}{N} (I^+ - I^-), \quad (26.22)$$

gdzie: d - wysokość jednej warstwy bloków,
 N - liczba bloków w warstwie.

Strumienie I^+ , I^- oblicza się jako sumy częstotliwości kreacji i anihilacji we wszystkich miejscach na powierzchni kryształu

$$I^+ = \sum_{i=0}^4 k_i^+ N_i^F, \quad (26.23)$$

$$I^- = \sum_{i=0}^4 k_i^- N_i^S, \quad (26.24)$$

gdzie: N_i^F - liczba bloków ciekłych przy granicy faz mających i sąsiadów,
 N_i^S - liczba bloków stałych na powierzchni kryształu mających i sąsiadów.

Ponieważ szybkość chwilową R (26.22) cechuje bardzo duży rozrzut wartości, konieczne jest uśrednienie szybkości próbkowanych co pewien stały, niewielki okres czasu. W modelu Gilmera i Bennemey czas w układzie kryształu nie został jednak zdefiniowany i używane są tylko przybliżone miary czasu takie jak: liczba wylosowanych zdarzeń, liczba kreacji albo liczba powtórzeń głównej pętli algorytmu z pustymi losowaniami. Używanie takich miar czasu może prowadzić do znacznego błędu systematycznego średniej szybkości.

Algorytm bez pustych losowań daje możliwość prostego zdefiniowania czasu Δt_n pomiędzy n -tym i następnym zdarzeniem przy wykorzystaniu sumy $K(n)$ wszystkich możliwych procesów [4]

$$\Delta t_n = \frac{1}{K(n)}. \quad (26.25)$$

Czas t upływający w układzie kryształu jest sumą czasów cząstkowych

$$t = \sum_n \Delta t_n. \quad (26.26)$$

Średnią szybkość wzrostu ściany kryształu można policzyć jako

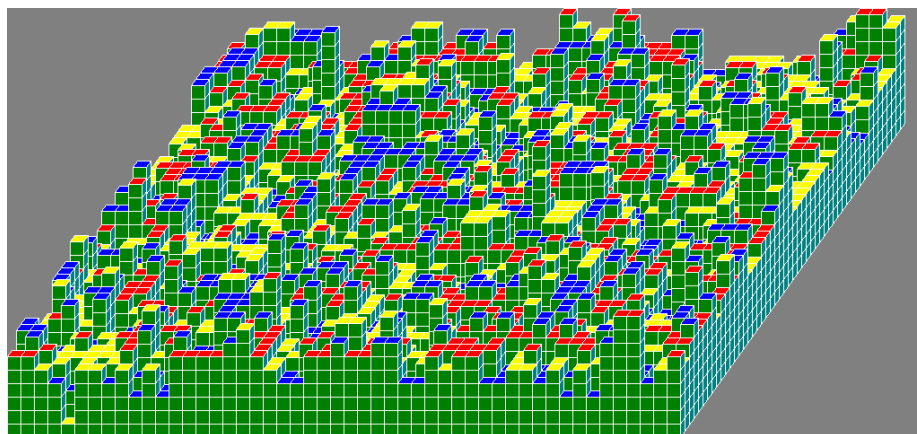
$$r = \frac{d \Delta N}{t N}, \quad (26.27)$$

gdzie ΔN jest przyrostem liczby bloków stałych w czasie t .

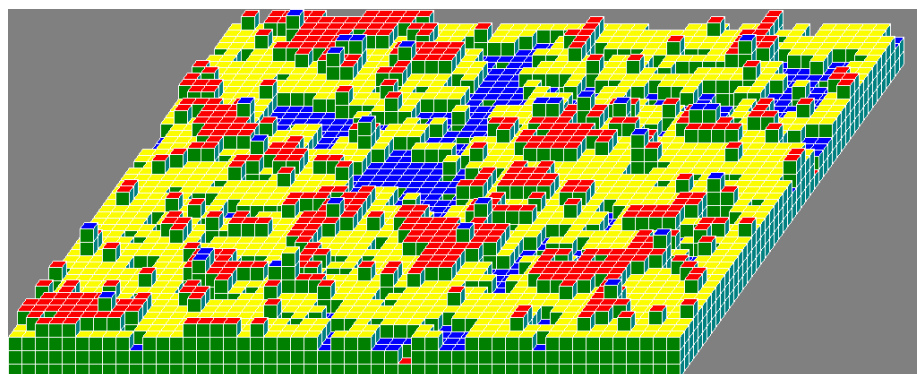
26.8. Wyniki symulacji MC

Wyniki symulacji MC pokazują że wartość parametru α zdefiniowanego wzorem (26.9) ma bardzo silny wpływ na obserwowany mechanizm wzrostu ściany kryształu (rys. 26.10-26.12). Przy niskich wartościach α na powierzchni ściany rosnącego kryształu nie obserwuje się wyraźnego uporządkowania bloków o dalekim zasięgu (rys. 26.10). Przy dużych wartościach α wzrost ściany nie zawierającej żadnych defektów może odbywać się tylko przez powstawianie i wzrost dwuwymiarowych zarodków (rys. 26.12). Przejściowy mechanizm wzrostu obserwuje się dla $\alpha \approx 3,2$, przy czym wpływ drugiego parametru β (26.7) na mechanizm wzrostu okazuje się mało istotny.

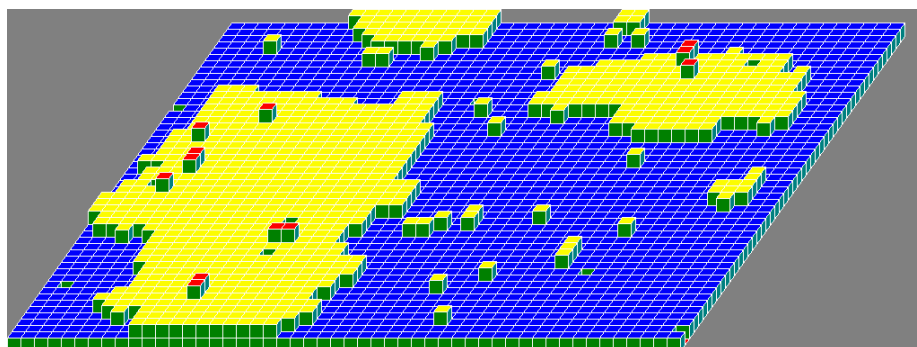
Dwuwymiarowe zarodki powstają na powierzchni ściany w wyniku losowych fluktuacji jednostek wzrostu, przy czym wraz ze wzrostem wartości parametru α rośnie krytyczny promień zarodka odpowiadający prawdopodobieństwu 0,5, że zarodek nie rozpadnie się i będzie rosł aż do wypełnienia całej wolnej przestrzeni w danej warstwie bloków. Rozmiar tablicy opisującej stan ściany kryształu w pamięci komputera powinien być znacząco większy od krytycznego rozmiaru zarodków. Zastosowanie zbyt małej tablicy w połączeniu z cyklicznymi warunkami brzegowymi powoduje, że zarodki zrastają się same ze sobą zanim osiągną rozmiar krytyczny, co prowadzi do otrzymania niefizycznych wyników symulacji (rys. 26.13).



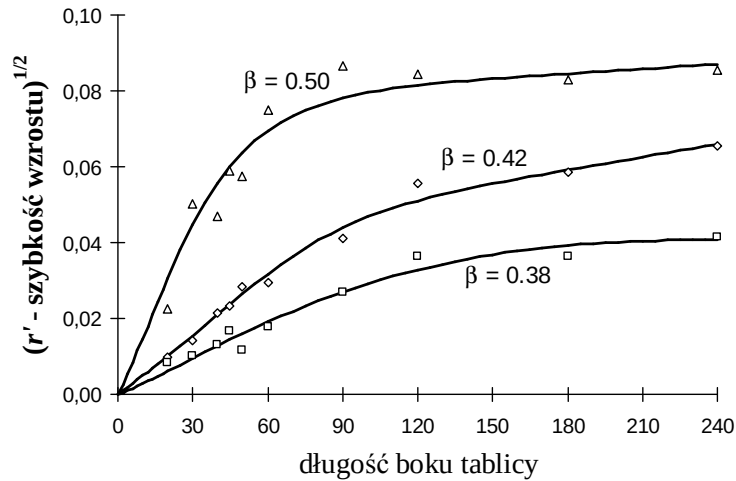
Rys. 26.10. Wzrost ściany (001) z roztworu dla $\alpha = 1,5$; $\beta = 0,10$; $X_s = 1a$; tablica 50×50 .



Rys. 26.11. Wzrost ściany (001) z roztworu dla $\alpha = 3,2$; $\beta = 0,10$; $X_s = 1a$; tablica 50×50 .



Rys. 26.12. Wzrost ściany (001) z roztworu dla $\alpha = 5,0$; $\beta = 0,35$; $X_s = 1a$; tablica 50×50 .



Rys. 26.13. Wpływ długości boku tablicy opisującej ścianę (001) kryształu na otrzymaną bezwymiarową szybkość wzrostu ściany $r' = r/(d \cdot f_t)$ dla $\alpha = 6,0$; $X_s = 1a$; wzrost z roztworu; powierzchnia bez defektów [4].

Symulacje MC dają możliwość uwzględnienia defektów struktury kryształu poprzez specjalny sposób liczenia bocznych sąsiadów bloków w wybranych lokalizacjach z dodatkowym uskokiem o ± 1 w kierunku normalnym do ściany kryształu. Wprowadzenie takiego uskoku tylko na wybranym odcinku na powierzchni ściany kryształu odpowiada zespołowi dwóch dyslokacji spiralnych połączonych prostoliniowym stopniem, który nazywany jest źródłem Franka-Reada. Przy odpowiednio dużych wartościach parametru α wokół dyslokacji narastają spiralne stopnie (rys. 26.14). Możliwe jest znalezienie takich kombinacji parametrów α i β , przy których znaczenie ma więcej niż jeden mechanizm wzrostu, np. wzrost spirali wokół dyslokacji oraz dwuwymiarowe zarodkowanie (rys. 26.15). Mikrostruktura powierzchni przewidywana przez symulacje MC znajduje potwierdzenie w obserwacjach kryształów pod mikroskopem sił atomowych (rys. 26.16).

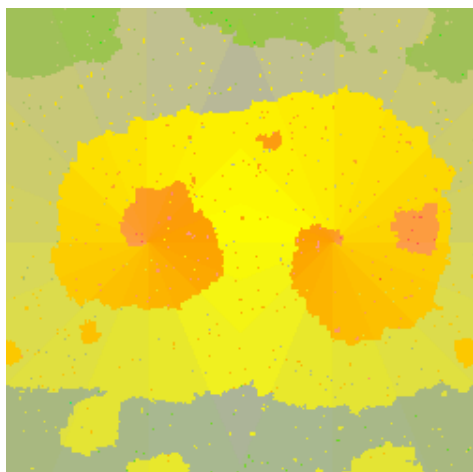


a) $\alpha = 7,0$; $\beta = 0,5$; $X_s = 0$,

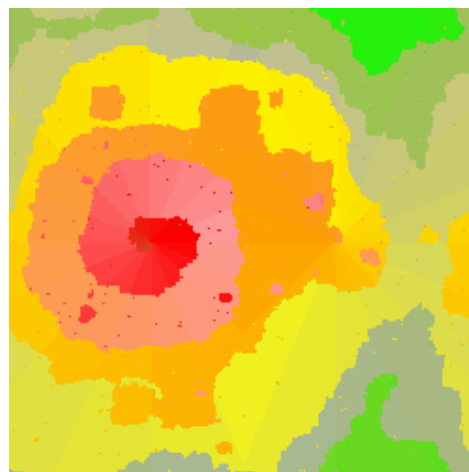


b) $\alpha = 9,0$; $\beta = 0,9$; $X_s = 0$.

Rys. 26.14. Wzrost ściany (001) z roztworu, tablica 250×250 , powierzchnia ze źródłem Franka-Reada. Wzrost ściany odbywa się przez wzrost spirali wokół dyslokacji.

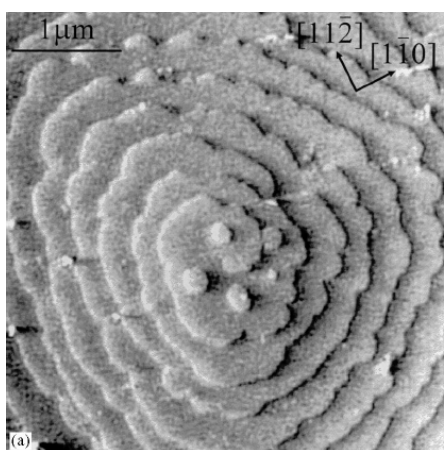


a) $\alpha = 5,5$; $\beta = 0,3$; $X_s = 0$,

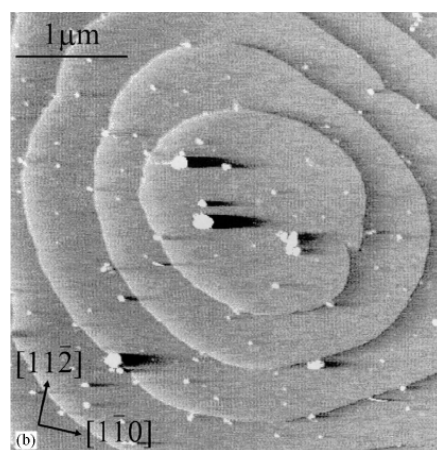


b) $\alpha = 7,0$; $\beta = 1,0$; $X_s = 0$.

Rys. 26.15. Wzrost ściany (001) z roztworu, tablica 250×250 , powierzchnia ze źródłem Franka-Reada. Do wzrostu ściany przyczynia się zarówno wzrost spirali wokół dyslokacji, jak i dwuwymiarowe zarodkowanie.



a) Spirala wokół dyslokacji oraz zarodki 2D.

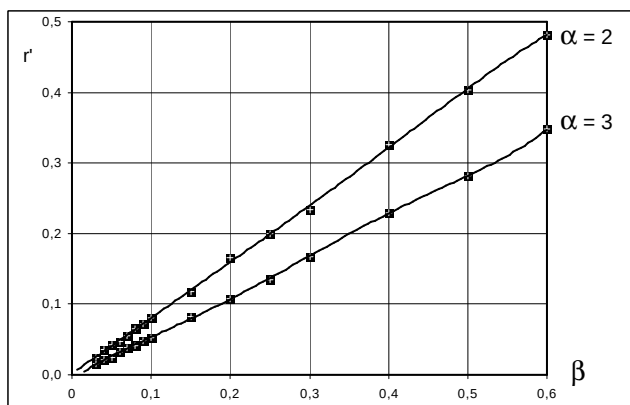


b) Wzrost przez dwuwymiarowe zarodkowanie.

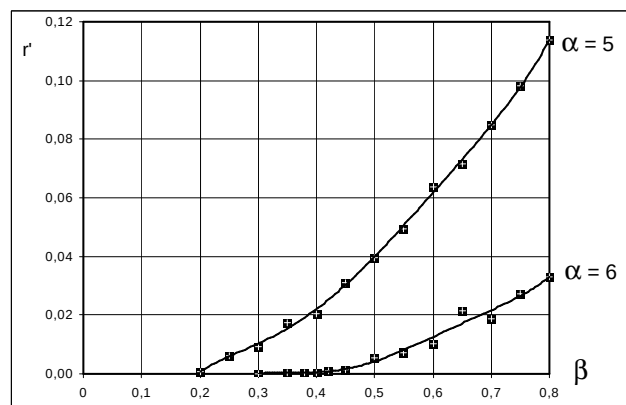
Rys. 26.16. Ściana rosnącego kryształu pod mikroskopem AFM (atomic force microscope – mikroskop sił atomowych). Źródło: K. Maiwa, M. Plomp, W.J.P. van Enckevort, P. Bennema, „AFM observation of barium nitrate {111} and {100} faces: spiral growth and two-dimensional nucleation growth”, J. Crystal Growth, vol. 186 (1998), str. 214-223.

W przypadku ciągłego mechanizmu wzrostu ściany kryształu (niskie wartości α) szybkość wzrostu ściany rośnie niemal liniowo ze wzrostem parametru β (rys. 26.17.a). Związek parametru β z przesyleniem roztworu lub pary podano wcześniej we wzorze (25.4). Jeżeli na powierzchni rosnącego kryształu nie występują żadne defekty sieci krystalicznej, to dla odpowiednio dużych wartości α możliwy jest tylko wzrost przez dwuwymiarowe zarodkowanie, przy czym wzrost ten obserwowany jest dopiero po przekroczeniu pewnej granicznej wartości przesylenia (rys. 26.17.b).

Obecność stopni na powierzchni ściany kryształu, np. spiralnych stopni narastających wokół dyslokacji śrubowej, umożliwia wzrost ścian kryształu także przy małych przesyleniach. Wzrost przez przemieszczanie się stopni odpowiada liniowej zależności szybkości wzrostu r' od β na rys. 26.18. Przy dużych wartościach β zależność ta staje się silnie nieliniowa, co oznacza, że dominującym mechanizmem wzrostu staje się dwuwymiarowe zarodkowanie.

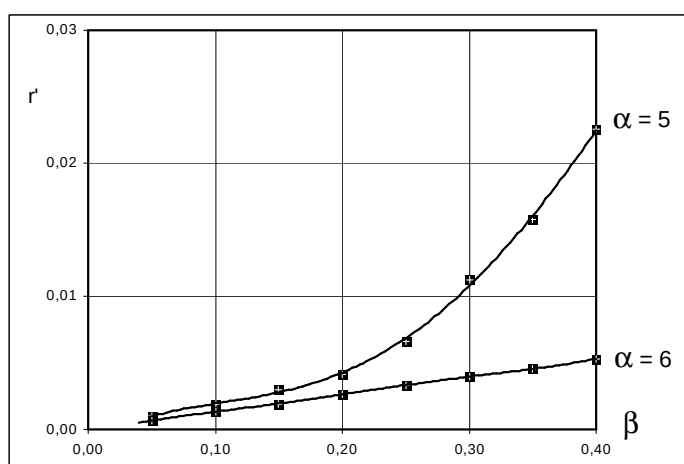


a). Ciągły mechanizm wzrostu.



b). Warstwowy mechanizm wzrostu.

Rys. 26.17. Wpływ parametru β na bezwymiarową szybkość wzrostu $r' = r/(d \cdot f_i)$ ściany (001) bez defektów opisanej tablicą 60×60 , $X_s = 1a$, wzrost z roztworu.



Rys. 26.18. Wpływ parametru β na bezwymiarową szybkość wzrostu $r' = r/(d \cdot f_i)$ ściany (001) z pojedynczym prostym stopniem, tablica 60×60 , $X_s = 1a$, wzrost z roztworu. Ścianę z pojedynczym prostym stopniem można rozważać jako mały wycinek ściany ze spiralą wokół dyslokacji w dużej odległości od osi dyslokacji.

Przedstawiony powyżej prosty model symulacji wzrostu jednej ściany kryształu metodą Monte Carlo został opracowany na początku lat 70-tych XX wieku. Model ten w późniejszych latach wykorzystywano wielokrotnie jako podstawę do budowy bardziej złożonych modeli uwzględniających między innymi:

- kryształy wieloskładnikowe,
- wzrost limitowany dyfuzją objętościową,
- zastosowanie fraktali do opisu kształtu kryształów,
- oddziaływania kolejnych sąsiadów,
- domieszki blokujące wzrost,
- układy krystalograficzne inne niż regularny i tetragonalny.

Obecnie w literaturze wciąż brakuje prac poświęconych symulacjom Monte Carlo bez założenia SOS, które powinny umożliwić przeprowadzenie symulacji w pełni trójwymiarowych.

26.9. Czy podejścia kinetyczne i termodynamiczne i są równoważne?

Modele blokowe granicy kryształ-faza macierzysta, które są znane z literatury, można podzielić na dwie grupy:

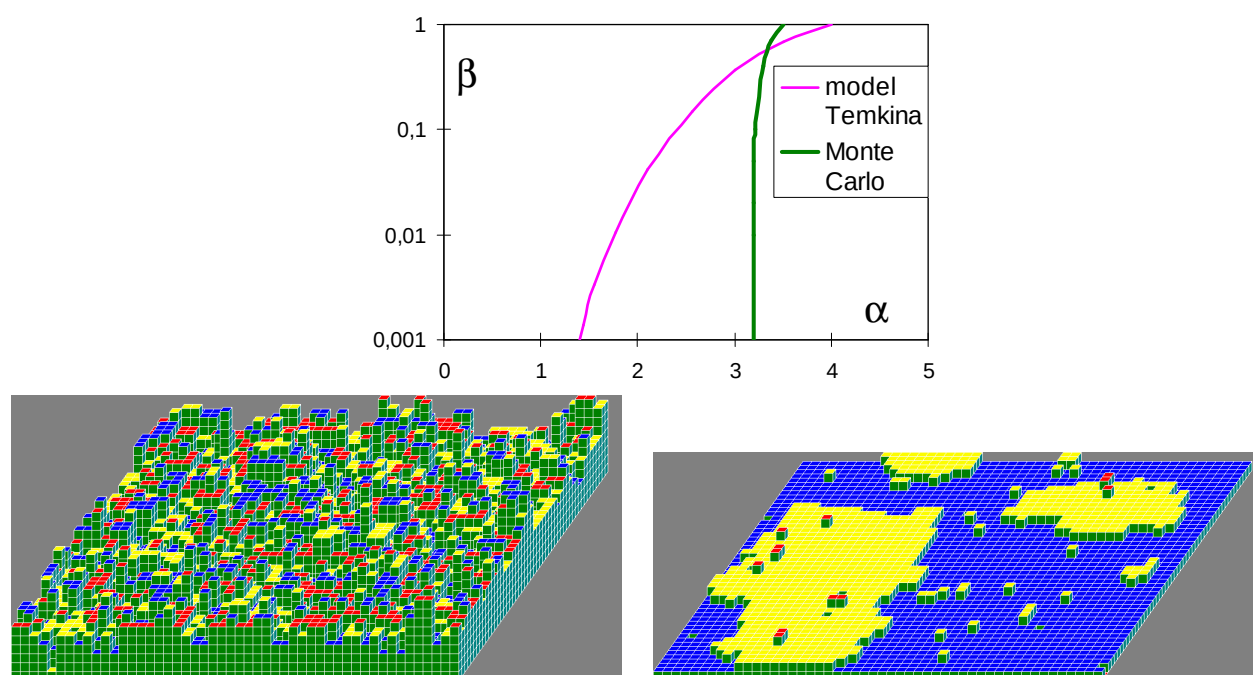
- **modele termodynamiczne**, w których badane jest minimum energii swobodnej (lub funkcji Gibbsa). Najbardziej znane z literatury są modele Jacksona i Temkina (omówione w temacie 3).
- **modele kinetyczne**, gdzie rozważana jest sekwencja elementarnych zjawisk zachodzących kolejno na powierzchni kryształu. Obecnie istnieje dużo odmian modeli kinetycznych, które są wykorzystywane głównie jako podstawa do przeprowadzania symulacji metodą Monte Carlo.

Obie grupy modeli prowadzą do przewidywania dwóch odmiennych warunków wzrostu kryształu:

- 1) wzrost ciągły (*ang. continuous growth*),
- 2) wzrost warstwowy (*ang. layer growth*).

Symulacje MC oraz modele termodynamiczne prowadzą jednak do wyraźnie odmiennych przewidywań w zakresie warunków prowadzących do określonego mechanizmu wzrostu (rys. 26.19). Sformułowanie jednoznacznego wniosku o przyczynach tych rozbieżności jest utrudnione z powodu nakładania się przyczyn co najmniej dwóch fundamentalnych różnic:

- odmienne podejścia termodynamiczne i kinetyczne,
- przybliżenie Bragga-Williamsa (25.9) używane w modelach termodynamicznych albo tablica przechowująca informację o uporządkowaniu bloków dalekiego zasięgu w symulacjach MC.



Rys. 26.19. Porównanie przewidywanego wpływu parametrów α i β na mechanizm wzrostu ściany kryształu (001) według termodynamicznego modelu Temkina oraz według symulacji Monte Carlo. Przewidywania symulacji MC są bardzo zbliżone dla przypadków wzrostu z pary oraz z roztworu.

26.10. Literatura podstawowa do tematu 26

- [1] G.H. Gilmer, P. Bennema, *Journal of Applied Physics*, vol. 43 (1972), str. 1347-1360.
- [2] G.H. Gilmer, P. Bennema, *Journal of Crystal Growth*, vol. 13/14 (1972), str. 148-153.
- [3] F.L. Binsbergen, *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 237 (1970), str. 289-297.
- [4] M. Rak, M. Izdebski, A. Brozi, *Computer Physics Communications*, vol. 138 (2001), str. 250-263.

Literatura podstawowa do tematów 1-24

- [1] W. Ashcroft, N. D. Mermin, „Fizyka ciała stałego”, PWN, Warszawa 1986
- [2] Ch. Kittel, „Wstęp do fizyki ciała stałego”, PWN Warszawa, 1999
- [3] A. Sukiennicki i A. Zagórski, „Fizyka ciała stałego”, WNT, Warszawa 1984
- [4] H. Ibach, M. Luth, „Fizyka ciała stałego”, PWN, Warszawa 1996.

Literatura uzupełniająca do tematów 1-24.

- [5] A. van der Ziel, „Podstawy fizyczne elektroniki ciała stałego”, PWN, Warszawa 1980.
- [6] G. Streetman, „Przyrządy półprzewodnikowe”, WNT, Warszawa 1976.