

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ

По дисциплине: Б1.О.02.02.01 Физика
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

Неорганическая химия и химия координационных соединений
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки бакалавр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Кафедра - разработчик: химии и строительного материаловедения
название кафедры - разработчика рабочей программы

Разработчик(и) В. В. Ефремов, доцент, к.т.н.
(ФИО, должность, ученая степень, (звание))

**Апатиты
2019**

Пояснительная записка

1. **Методические указания** составлены на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ от 17 июля 2017 года, № 671, учебного плана в составе ОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений».

2. Цели и задачи учебной дисциплины (модуля).

Целью дисциплины (модуля) «Физика» является подготовка обучающегося в соответствии с квалификационной характеристикой бакалавра и рабочим учебным планом направления 04.03.01 Химия, что предполагает освоение обучающимися теоретических знаний в областях, выходящих за рамки общего курса физики, необходимых будущим специалистам в области химии и материаловедения, а конкретно затрагивающих термодинамику, оптику, физику конденсированного состояния вещества.

Задачи дисциплины (модуля):

- ознакомить обучающихся с различными аспектами физики, выходящими за рамки общего курса физики, и основными физическими и физико-химическими методами исследования на них основанными, которые необходимы будущим специалистам в области химии и материаловедения.

- сформировать навыки работы с научной литературой с использованием новых информационных технологий

- сформировать навыки владения методами научных исследований; освоением теорий и моделей; навыками в проведении физических исследований по заданной тематике.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине «Физика»

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия:

ОПК – 4 Способностью планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач

Результаты формирования компетенций и планируемые результаты обучения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Планируемые результаты обучения

№ п/п	Код и содержание компетенции	Степень реализации компетенции	Этапы формирования компетенции
1.	ОПК - 4 Способностью планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью	Знать: физические явления и закономерности, являющиеся основой методов экспериментальных исследований, особенности и параметры оборудования, реализующие эти методы; Уметь: использовать базовые знания в области физики знания для выбора эффективных методов физического эксперимента, производить отбор аппаратуры, методик измерений, обрабатывать результаты измерений;

	<p>знаний и практических навыков решения математических и физических задач</p>		<p>Владеть: методиками использования исследовательской и измерительной аппаратуры, способностью самостоятельно проводить исследования по заданной методике, навыками практической работы с современной измерительной аппаратурой, навыками обработки экспериментальных данных и оценки точности измерений.</p> <p>Индикаторы сформированности компетенций:</p> <p>ОПК-4.1. Использует базовые знания в области математики и физики при планировании работ химической направленности.</p> <p>ОПК-4.2. Обрабатывает данные с использованием стандартных способов аппроксимации численных характеристик в части решения практических и теоретических задач.</p> <p>ОПК-4.3. Интерпретирует результаты химических наблюдений с использованием физических законов и представлений.</p>
--	--	--	--

Таблица 2 – Перечень практических работ

№ п/п	Наименование практических работ	Кол-во часов	№ темы по Таблице 4 РП
1	2	3	4
1	Рассмотрение примеров и решение задач по термодинамике	8	1
2	Составление и анализ фазовых диаграмм равновесия двухкомпонентных систем	10	2
3	Основные параметры элементарной ячейки, Индексы Миллера, Ячейка Вигнера-Зейтца	4	3
4	Плотность упаковки и теоретическая плотность кристаллических структур	2	3
5	Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах, уравнение Вульфа-Брегга	4	3
6	Легирование. Определение концентрации и типа основных носителей заряда.	2	5
7	Статистика Ферми-Дирака, энергия уровня Ферми и его температурная зависимость, плотность состояний и концентрация свободных электронов в зоне проводимости в металлах	10	5
8	Статистика Ферми-Дирака, энергия уровня Ферми и концентрация основных и не основных носителей заряда в собственных и примесных полупроводниках	10	5
9	Закон действующих масс, ширина запрещенной зоны и ее температурная зависимость	4	5

Рекомендации к выполнению практических работ

Практическое занятие № 1.

Тема: «Рассмотрение примеров и решение задач по термодинамике».

Законы термодинамики, или начала термодинамики – физические законы, описывающие особенности передачи тепла и работы в термодинамических процессах; начиная с концепции стали одними из самых важных во всей физике и других ветвях науки, связанных с термодинамикой; часто связываются с понятиями, далекими от того, что непосредственно заявлено в их формулировке.

Для решения задач по теме обучающиеся должны изучить теоретический материал и уметь руководствоваться соответствующими формулами и положениями:

Уравнение состояния идеального газа:

Самой простой и исторически первой является модель *идеального газа*. Под идеальным газом понимается газ, в котором силы межмолекулярного взаимодействия (притяжение и отталкивание) отсутствуют, а сами молекулы рассматриваются как материальные точки. Идеальный газ подчиняется *уравнению Клайперона– Менделеева*

$$pV = \frac{m}{\mu} R T$$

где m – масса газа в системе; μ – молярная масса газа; $R = 8314$ Дж/(кмоль·К) – универсальная газовая постоянная.

Внутренняя энергия:

Любая среда обладает некоторым запасом *внутренней энергией* U (Дж), которую можно представить как сумму кинетической и потенциальной энергий молекул и атомов среды.

Если в качестве независимых параметров приняты V и T , то изменение внутренней энергии $U(V, T)$ в элементарном процессе равно:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Закон сохранения энергии в термодинамике:

Многочисленные опыты и наблюдения привели к открытию фундаментального закона природы – закону сохранения энергии: *энергия в природе не возникает из ничего и не исчезает или количество энергии неизменно, она только переходит из одной формы в другую* или

$$Q - L = \Delta E$$

где Q – теплота, участвующая в процессе, L – совершаемая работа, ΔE – изменение энергии системы.

Энтальпия:

Важное значение в термодинамике имеет сумма внутренней энергии системы U и произведения давления системы p на объем системы V :

$$H = U + pV$$

эта величина называется *энтальпией*

Теплоемкость:

Теплоемкостью тела называется отношение поглощенного количества теплоты Q к вызванному этим повышению температуры ΔT :

$$C_x = \frac{Q_x}{\Delta T}$$

Нижний индекс здесь указывает на то обстоятельство, что теплоемкость, также как и теплота, зависит от характера процесса.

Энтропия:

Энтропия является однозначной функцией состояния газа. Начало отсчета энтропии может быть выбрано произвольно, т.к. при рассмотрении различных термодинамических процессов интерес представляет изменение энтропии (разность энтропии в конечной и начальной точках процесса), которая не зависит от выбора начала отсчета. Энтропия является экстенсивным (зависящим от массы вещества) параметром состояния.

Математически энтропия определяется как функция состояния системы, определённая с точностью до произвольной постоянной. Разность энтропий в двух равновесных состояниях 1 и 2, по определению, равна приведённому количеству тепла, которое надо сообщить системе, чтобы перевести её из состояния 1 в состояние 2 по любому квазистатическому пути. Следовательно, это отношение есть дифференциал некоторой функции:

$$ds = \frac{\delta q}{T}$$

которая называется *энтропией*.

Основные термодинамические процессы идеальных газов:

Практический интерес представляют следующие процессы:

изохорный, протекающий при постоянном объеме;

изобарный – при постоянном давлении;

изотермический – при постоянной температуре;

адиабатный – без теплообмена с окружающей средой.

Круговые термодинамические процессы или циклы:

В термодинамическом процессе получить работу можно или вследствие подведения теплоты, или вследствие изменения внутренней энергии, или одновременно вследствие того и другого. При любом процессе расширения газа все же наступит момент, когда температура и давление рабочего тела станут равными температуре и давлению окружающей среды и на этом прекратится получение работы. Следовательно, для повторного получения работы необходимо вернуть рабочее тело в первоначальное состояние, для чего осуществить процесс сжатия рабочего тела. Этот замкнутый процесс называется *круговым процессом* или *циклом*.

Пример:

Закрытый сосуд содержит 14 г азота, давление $p_1 = 0.1$ МПа, а температура $t = 27^\circ\text{C}$. Когда сосуд нагрели, давление увеличилось в пять раз. Какая была конечная температура азота? Найти емкость сосуда V и количество теплоты Q , затраченное на нагревание.

Решение:

Состояние азота до нагревания $pV_1 = \frac{m}{\mu} R T_1$ (1), после нагревания $pV_2 = \frac{m}{\mu} R T_2$ (2). Так как сосуд закрыт, процесс изохорический, т.е. $V = \text{const}$ и все тепло уходит на изменение внутренней энергии азота.

Найдем конечную температуру азота:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} = 5, \text{ а, следовательно, } T_2 = 5T_1 = 1500 \text{ K.}$$

Решая совместно (1) и (2), получаем:

$$V = \frac{mRT_1}{\mu p_1} = 12,4 \text{ л.}$$

$C_v = \frac{i}{2} R = \frac{5}{2} R = 20,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$. Т.к. молекула азота состоит из 2 атомов.

Количество теплоты, полученное азотом:

$$Q = \frac{m}{\mu} C_v \Delta T = 12,4 \text{ Дж,}$$

Практическое занятие № 2.

Тема: «Составление и анализ фазовых диаграмм равновесия двухкомпонентных систем».

Фазовая диаграмма это графическое описание составов и относительных количеств фаз в зависимости от химического состава и от внешних условий. В качестве внешних условий может выступать: температура, давление, напряженность магнитного поля, гравитация, химический потенциал вполне подвижного компонента и тд.

Наиболее распространенными являются фазовые диаграммы, показывающие фазовые отношения, возникающие при взаимодействии двух химических элементов в зависимости от температуры. Подобные диаграммы называются двухкомпонентными фазовыми диаграммами в зависимости от температуры или двухкомпонентными T - x фазовыми диаграммами.

Н.С. Курнаков сформулировал принципы построения диаграмм состав – свойство: принцип соответствия и принцип непрерывности:

Принцип непрерывности: при непрерывном изменении параметров состояния все свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно; свойства системы в целом изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа фаз в системе, что приводит к скачкообразному изменению свойств системы.

Принцип соответствия: каждой фазовой ассоциации, находящейся в данной системе в равновесии, на диаграмме отвечает определенный геометрический образ. Размерность образа соответствует вариантности равновесия.

Основным правилом, используемым для изучения фазовых отношений в различных химических системах, является *правило фаз Гиббса*. Правило фаз Гиббса определяет соотношение между числом независимых компонентов, числом фаз и степеней свободы системы при равновесии.

Гиббс установил, что *для любой системы, находящейся в равновесии, сумма числа фаз и числа степеней свободы больше числа компонентов на 2*. Число фаз + Число степеней свободы = Число компонентов + 2, или $\Phi + F = K + 2$ или $\Phi \leq K + 2$. Например, система, содержащая лед, воду и пары воды, состоит из трех фаз, но лишь из одного компонента - воды, поскольку любые две фазы можно получить из третьей фазы.

Свойства двухкомпонентных систем определяются тремя независимыми переменными: давлением P , температурой T (внешними переменными) и составом системы при условии его выражения в долях или процентах (массовых или мольных). В связи с этим, диаграммы состояния таких систем должны быть объемными, построенными в трех измерениях: P , T , состав системы.

Несмотря на то, что объемная диаграмма дает полную информацию о влиянии всех параметров на свойства двухкомпонентных систем, она неудобна. Поэтому для ее изображения на плоскости рассматривают различные проекции сечений диаграммы: либо при постоянном давлении – на плоскости в координатах *температура-состав* (изобарические сечения), либо при постоянной температуре (изотермические сечения), проектируя их на плоскость в координатах *давление-состав*.

По диаграммам состояния, построенным в масштабе, можно определить многие свойства системы:

1. Взаимную растворимость компонентов в жидком или твердом состоянии;
2. Температуры начала кристаллизации (появления кристаллов твердой фазы любого состава) и конца кристаллизации (исчезновения жидкой фазы) для любого состава системы;
3. Присутствие в системе химических соединений, их состав (постоянный или переменный) и свойства, например, характер плавления химических соединений (плавится без разложения – *конгруэнтно* или же с разложением – *инконгруэнтно*);
4. Наличие полиморфных превращений компонентов и химических соединений, температуры этих превращений;
5. Число фаз и их состав по расположению фигуративных точек системы и фаз в каждом из полей диаграммы;

6. Число степеней свободы в любой фигуративной точке в заданном поле диаграммы, вычисляемое по правилу фаз Гиббса;
7. Относительное количество каждой фазы в системе заданного состава при заданной температуре, вычисляемое по правилу рычага в процентах от общей массы;
8. Характер кривой охлаждения образцов заданного исходного состава;
9. Кристаллическую структуру сплавов различного состава, полученных по окончании кристаллизации, возможность изменения этой структуры в результате термической обработки, включая данные рентгенофазового и микроскопического анализа.
10. Систему с заданной совокупностью свойств (например, наиболее жаростойкий, тугоплавкий сплав или, наоборот, наиболее легкоплавкий).

Пример:

Алюминий (658 °С) и кальций (816 °С), неограниченно растворимые друг в друге в расплавленном состоянии, образуют два химических соединения. Одно из них, CaAl_2 , плавится конгруэнтно при 1079 °С и при температуре 549 °С находится в равновесии с кальцием и жидкой фазой, содержащей 73 % Ca. Другое соединение, CaAl_3 , разлагается при температуре 700 °С на CaAl_2 и жидкость, содержащую 14 % Ca. При температуре 616 °С жидкая фаза, содержащая 7,6 % Ca, находится в равновесии с кристаллами CaAl_3 и твердой фазой, содержащей примерно 0,7 % кальция. При 450 °С кристаллический кальций испытывает полиморфное превращение.

В задачу входит построение диаграммы состояния системы алюминий-кальций, обозначение полей, требуется определить состав и массовое количество находящихся в равновесии фаз при 600 °С, если проба сплава была приготовлена путем смешения равных по массе навесок алюминия и кальция. Составы даны в процентах по массе.

Решение:

Поскольку в условии задачи составы выражены в процентах по массе кальция, следует, прежде всего, рассчитать состав химических соединений, выразив его тем же способом. Содержание кальция в CaAl_3 и CaAl_2 составляет соответственно

$$\frac{M_{Ca}}{M_{Ca} + 3 \cdot M_{Al}} = \frac{40,08}{40,08 + 3 \cdot 26,98} 100 = 33,12 \%$$

$$\frac{M_{Ca}}{M_{Ca} + 2 \cdot M_{Al}} = \frac{40,08}{40,08 + 2 \cdot 26,98} 100 = 42,62 \%$$

где M_{Ca} и M_{Al} – атомная масса кальция (40,08) и алюминия (26,98), соответственно.

Далее можно построить диаграмму состояния, отложив в масштабе на отрезке оси абсцисс состав системы, а на оси ординат – температуру с учетом ее минимального и максимального значений, заданных в условии задачи. Затем проводятся вертикальные прямые, соответствующие составам химических соединений, откладываются точки плавления индивидуальных веществ этой системы (компонентов и химических соединений между ними), а также проводятся горизонтальные прямые – изотермы, отвечающие безвариантным равновесиям фаз в этой системе, и указываются фигуративные точки этих фаз.

Результаты первого этапа построения представлены на рис. 1, а.

Теперь можно провести линии ликвидус, соединяя в подсистеме Al- CaAl_2 линиями произвольной формы точку плавления алюминия T_{Al} с точкой двойной эвтектики E_1 , а точку плавления соединения CaAl_2 , обозначенную как T_{S_2} – с перитектической точкой P , а затем эту точку с точкой E_1 . В подсистеме CaAl_2 -Ca две линии ликвидус проводят из точек плавления этих веществ до точки двойной эвтектики E_2 . Завершающий этап построения диаграммы - проведение линии солидус $T_{Al}M$ и линии M_m , показывающей изменение растворимости кальция в алюминии в твердом растворе α (рис. 1, б).

При обозначении фаз, находящихся в равновесии на полях диаграммы, следует руководствоваться принятыми в типовых диаграммах стандартами и правилом фаз Гиббса. В данном случае приняты следующие обозначения: J - жидкая фаза (расплав); S_1 - химическое соединение CaAl_3 , плавящееся с разложением при 700 °С; S_2 - химическое

соединение CaAl_2 , плавящееся конгруэнтно при 1079°C ; $\alpha\text{-Ca}$ и $\beta\text{-Ca}$ – кристаллические модификации кальция; α – твердый раствор кальция и алюминия.

Проба сплава, содержащего 50 % по массе кальция и алюминия при температуре 600°C (см. рис. 1, точка I) представлена двумя находящимися в равновесии фазами: жидкой и кристаллами соединения CaAl_2 . Состав этих фаз определяем, проведя через точку I горизонтальную прямую (коноду) и используя тем самым одну степень свободы, которую имеет система в этой точке. Состав жидкой фазы соответствует точке I'' на линии ликвидус и составляет примерно 73 % Ca. Твердая фаза в соответствии с ранее выполненными расчетами содержит 42,62 % Ca (точка I') или приблизительно 43 % Ca.

Относительное количество этих фаз вычисляется по правилу рычага, т. е. по длине отрезков коноды, противолежащих фигуративным точкам фаз. Длина коноды, пропорциональная общей массе фаз: 30 ед. (73–43), а отрезков коноды $I''\text{-}I$ и $I\text{-}I'$ соответственно 23 ед. (73–50) и 7 ед. (50 – 43). Следовательно, относительное количество твердой фазы $(23/30)100 = 76,7\%$ от общей массы, а относительное количество жидкой $(7/30)100 = 23,3\%$.

Кристаллизация жидкой пробы, содержащей 50 % кальция, начинается, судя по диаграмме, при температуре 1025°C и заканчивается при 545°C . В пределах этих температур из расплава длительное время (равновесно) кристаллизуется только одна твердая фаза – химическое соединение CaAl_3 .

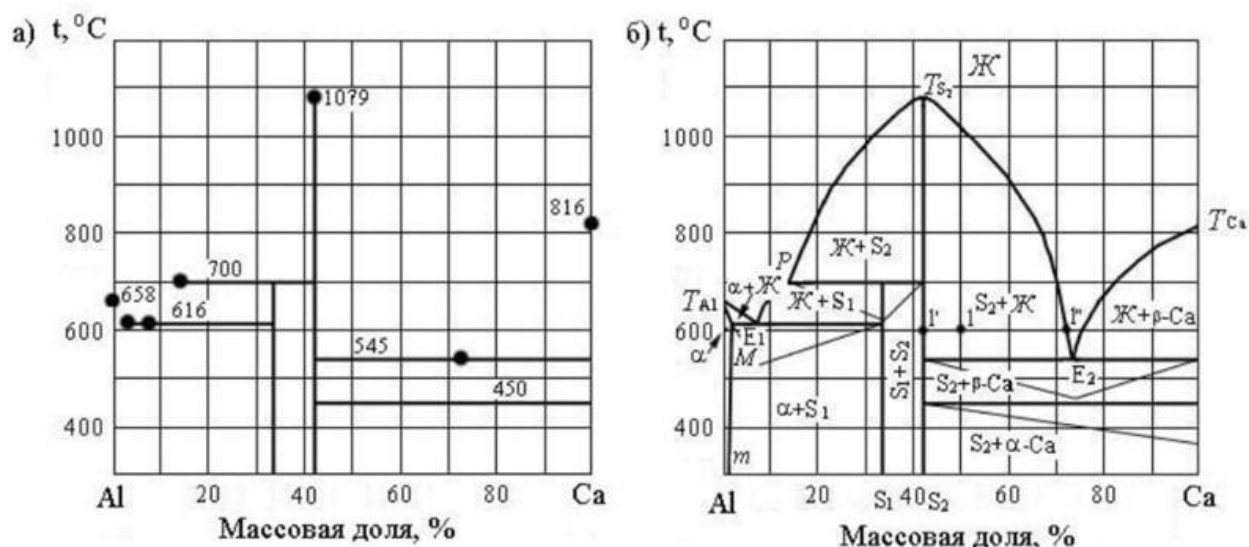


Рисунок 1. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной конденсированной системы алюминий–кальций: а) – первый этап, б) – второй этап.

Практическое занятие № 3.

Тема: «Основные параметры элементарной ячейки».

Характерное для кристаллов трехмерное периодическое расположение материальных частиц можно наглядно изобразить *пространственной решеткой*, которая представляет собой абстрактный математический образ, позволяющий фиксировать расположение частиц в пространстве.

В структуре идеального кристалла все гомологичные (одинаково расположенные) точки (*узлы*) располагаются бесконечными правильными симметричными рядами. Прямая, проходящая в кристаллической решетке через два произвольно выбранных, но одинаковых узла, проходит также через другие узлы решетки и образует бесконечный одномерный *ряд*. Расстояние между гомологичными точками в бесконечном ряду *a* называется *периодом трансляции*, или *параметром*, или *промежутком ряда*.

Совокупность двух систем параллельных рядов с параметрами *a* и *b* позволяет получить систему гомологичных точек в виде *плоской сетки*. Таким образом, двумерная

плоская сетка определяется двумя параметрами (трансляциями) a и b , или же тремя узлами, не лежащими на одной прямой. Число узлов, приходящихся на единицу площади, называется *ретикулярной плотностью сетки*. Если провести еще один бесконечный ряд с промежутком c , лежащий вне плоскости чертежа, то в этом случае уже можно через три системы параллельных рядов с параметрами a , b и c провести три системы параллельных плоскостей. Это дает *пространственную решетку*, т.е. трехмерную систему гомологических точек. Таким образом, пространственная решетка может быть представлена как три системы параллельных плоских сеток с параметрами (a и b), (b и c), (c и a), эти системы, взаимно пересекаясь, образуют совокупность параллелепипедов, параллельно ориентированных и смежных по целым граням.

Параллелепипед, сторонами которого являются три параметра ряда (трансляции), называется *элементарной ячейкой* или *элементарным параллелепипедом*. *Посредством параллельных переносов (трансляций) элементарной ячейки можно заполнить все пространство кристаллической структуры.*

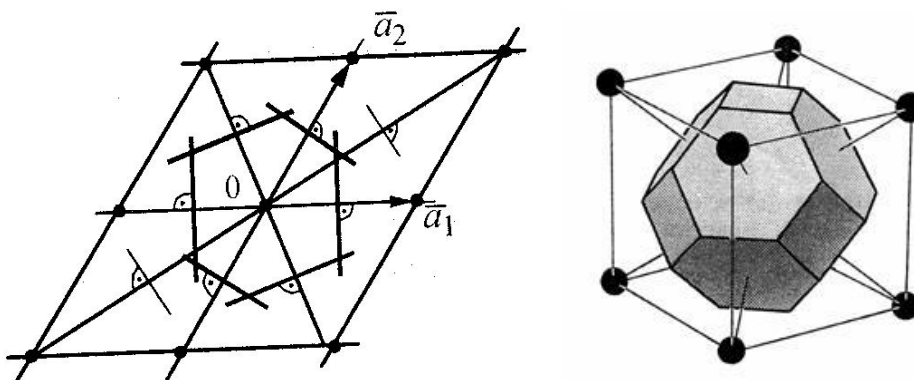
Элементарную ячейку можно выбирать по-разному, но принято выбирать ее так, чтобы она удовлетворяла следующим условиям:

- 1) наилучшим образом отражала симметрию сетки;
- 2) имела бы прямые углы, если это можно;
- 3) обладала бы наименьшей площадью.

Параллелепипед, построенный на трех элементарных трансляциях a , b , c называется элементарным параллелепипедом или элементарной ячейкой. Набор элементарных углов α , β , γ и элементарных трансляций a , b , c называется метрикой.

Наиболее часто используемая элементарная ячейка (примитивная) кристалла является ячейка Вигнера-Зейтца. Для построения ячейки Вигнера-Зейтца любой узел кристаллической решетки следует соединить со всеми соседними трансляционно эквивалентными ему узлами и провести через середины соответствующих отрезков перпендикулярные к ним плоскости. Многогранник, содержащий выбранный узел и ограниченный этими плоскостями, представляет собой ячейку Вигнера-Зейтца. Все точки внутри многогранника лежат ближе к центру ячейки, чем к любой другой трансляционно эквивалентной центру точке кристалла. При смещении на векторы трансляции решетки ячейки Вигнера-Зейтца заполняют собой весь кристалл. В ячейки Вигнера-Зейтца содержится по одному трансляционно-неэквивалентному узлу всех типов, имеющих в данной кристаллической решетке. Ячейка Вигнера-Зейтца *обратной решетки* кристалла представляет собой первую зону Бриллюэна.

Пример:



Всё многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток (решеток Бравэ), отличающихся по форме элементарных ячеек и по симметрии.

Для выбора ячейки Бравэ используют следующие условия:

1. Симметрия выбранной элементарной ячейки должна соответствовать симметрии решетки, вместе с тем ребра элементарного параллелепипеда должны быть трансляциями.
2. Число равных ребер и равных углов между ребрами элементарной ячейки должно быть наибольшим.

3. При наличии прямых углов между ребрами элементарной ячейки, их число должно быть максимальным.
4. При соблюдении этих трех условий объем элементарной ячейки должен быть минимальным.

Для описания кристаллических многогранников и структур студентами должен применяться метод кристаллографического индцирования, удобный для всех кристаллографических систем координат независимо от того, прямоугольны они или косоугольны, одинаковые у них масштабные отрезки по осям или разные.

Необходимо уметь определять: **символы узлов, символы рядов, символы плоскостей.**

Пространственную ориентацию кристаллографических плоскостей и направлений (атомных слоев и рядов) определяют по отношению к кристаллографическим осям. Положение плоскости в пространстве однозначно определяется отрезками, отсекаемыми ею на координатных осях. За единицу измерения вдоль каждой кристаллографической оси принимают период решетки в направлении этой оси, т. е. длину ребра элементарной ячейки a . Совокупность трех таких чисел (hkl), заключенные в круглые скобки и характеризующие ориентацию данной плоскости по отношению к кристаллографическим осям, называют индексами плоскости (индексами Миллера).

Определённый набор индексов характеризует ориентировку в пространстве не единственной плоскости, а всего семейства параллельных плоскостей по одну сторону от начала координат.

Для определения индексов плоскости необходимо:

- 1) найти отрезки, отсекаемые плоскостью на кристаллографических осях, приняв за единицу измерения период решётки;
- 2) взять обратные значения этих чисел;
- 3) привести отношение полученных величин к отношению трёх наименьших целых чисел;
- 4) заключить полученные три числа в круглые скобки, если указывается определённое семейство параллельных плоскостей, или в фигурные скобки, если требуется обозначить совокупность всех кристаллографических эквивалентных плоскостей.

Пример:

Найти индексы плоскостей, проходящих через узловые точки кристаллической решетки с координатами 9 10 30, если параметры решетки $a=3$, $b=5$ и $c=6$.

Решение:

Из теории кристаллической решетки следует, что

$$h : k : l = \frac{a}{A} : \frac{b}{B} : \frac{c}{C}$$

где h, k, l – индексы Миллера. Тогда

$$h : k : l = \frac{3}{9} : \frac{5}{10} : \frac{6}{30} = \frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{5} = 10 : 15 : 6$$

Таким образом, искомые индексы нашей плоскости (10 15 6).

Практическое занятие № 4.

Тема: «Плотность упаковки и теоретическая плотность кристаллических структур».

В твердых телах атомы могут размещаться в пространстве двумя способами:

- Беспорядочное расположение атомов, когда они не занимают определенного места друг относительно друга. Такие тела называются *аморфными*. Аморфные вещества обладают формальными признаками твердых тел, т.е. они способны сохранять постоянный объем и форму.

- Упорядоченное расположение атомов, когда атомы занимают в пространстве вполне определенные места, Такие вещества называются *кристаллическими*.

Благодаря упорядоченному расположению атомов в пространстве, их центры можно соединить воображаемыми прямыми линиями. Совокупность таких пересекающихся линий представляет пространственную решетку, которую называют *кристаллической решеткой*. Внешние электронные орбиты атомов соприкасаются, так что *плотность упаковки* атомов в кристаллической решетке весьма велика.

Тип решетки определяется формой элементарного геометрического тела, многократное повторение которого по трем пространственным осям образует решетку данного кристаллического тела.

Компактность кристаллической решетки или степень заполненности ее объема атомами является важной характеристикой. Она определяется такими показателями как параметр решетки, число атомов в каждой элементарной ячейке, координационное число и плотность упаковки.

Плотная упаковка равных сфер – такое расположение одинаковых неперекрывающихся сфер в пространстве, при котором занимаемая внутренними областями этих сфер доля пространства (плотность упаковки) максимальна

Пример:

Если принять, что атомы в решетке представляют собой упругие соприкасающиеся шары, то нетрудно видеть, что в решетке, помимо атомов, имеется свободное пространство. Плотность кристаллической решетки, т. е. объем, занятый атомами, характеризуется коэффициентом компактности.

Коэффициент компактности Q равен отношению суммарного объема атомов, входящих в решетку, к объему решетки:

$$Q = \frac{4\pi R^3 n}{3V} \cdot 100$$

где R - радиус атома (иона); n - базис, или число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку; V — объем элементарной ячейки

Для простой кубической решетки $n = (1/8) \cdot 8 = 1$; $V = a^3 = (2R)^3$, коэффициент компактности $Q = 52 \%$

На решетку ОЦК приходится два атома: один в центре и один как сумма от долей атомов, находящихся в вершинах куба, так как ячейке принадлежит $1/8$ атома от каждого угла. Коэффициент компактности $Q_{\text{ОЦК}} = 68 \%$.

Для определения теоретической плотности кристаллических структур, обучающиеся должны помнить и уметь руководствоваться следующими формулами:

Молярный объем кристаллов

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

где M – молярная масса вещества; ρ – плотность кристалла.

Объем элементарной ячейки:

- кубическая сингония – $V = a^3$;
- гексагональная сингония – $V = \sqrt{3}/2 a^2 c$.

где a и c – параметры решетки.

Теоретическое значение параметра c для гексагональной сингонии определяется параметром решетки a соотношением $\tilde{n} = \sqrt{\frac{8}{3}} a$, тогда объем элементарной ячейки будет равен $V = \sqrt{2} a^3$.

Число элементарных ячеек в одном моле кристалла

$$Z_m = \frac{V_m}{V}, \text{ или } Z_m = \frac{k N_A}{n},$$

где k – число одинаковых атомов в химической формуле соединения, N_A – число Авогадро, n – число одинаковых атомов, приходящихся на элементарную ячейку.

Число элементарных ячеек в единице объема кристалла

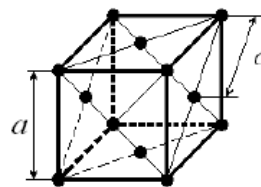
$$Z = \frac{Z_m}{V_m}, \text{ или } Z = \rho \frac{k N_A}{n M}.$$

Параметр кубической решетки:

$$a = \sqrt[3]{\frac{nM}{k\rho N_A}}.$$

Расстояние между соседними атомами в решетке:

- гранецентрированной – $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$;
- объемно центрированной – $d = \frac{\sqrt{3}}{2} a$.



кубической

Пример. Определить параметр решетки и плотность кристалла кальция, если известно ближайшее расстояние между атомами кристалла 0,393 нм. Решетка кристалла имеет гранецентрированный тип кубической сингонии.

Дано:

$$d = 0,393 \text{ нм}$$

Определить:

1. a - ?
2. ρ - ?

Решение:

Расстояние d между соседними атомами в гранецентрированной решетке равно

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}}. (1)$$

Это соотношение следует из геометрических соотношений, см. рис.

Найдем параметр решетки из соотношения (1)

$$a = \sqrt{2}d. (2)$$

Проведем вычисления:

$$a = 0,556 \text{ нм}.$$

Объем элементарной гранецентрированной ячейки можно определить по известному параметру a .

$$V = a^3. (3)$$

С другой стороны объем элементарной ячейки легко выразить через молярный объем V_m и число ячеек в одном моле Z_m

$$V = \frac{V_m}{Z_m}. (4)$$

Приравняем правые части уравнений (3) и (4)

$$a^3 = \frac{V_m}{Z_m}. (5)$$

Выразим молярный объем через молярную массу M и плотность кальция ρ

$$V_m = \frac{M}{\rho}. (6)$$

Число ячеек найдем из числа атомов N_A в одном моле и числа атомов приходящихся на одну ячейку n

$$Z_m = \frac{N_A}{n}. (7)$$

Подставив в формулу (5) выражения (6) и (7) для V_m и Z_m , получим

$$a^3 = \frac{nM}{\rho N_A}. (8)$$

Из (8) найдем искомую плотность

$$\rho = \frac{nM}{a^3 N_A}. (9)$$

Выражение (9) является решением в общем виде.

Проведем расчет плотности, учитывая, что $n = 4$, $M = 39 \cdot 10^{-3}$ кг/(моль)

$$\rho = \frac{4 \cdot (39 \cdot 10^{-3})}{(0,556)^3 \cdot 10^{-27} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,55 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

Ответ: 1. $a = 0,556 \text{ нм}$; 2. $\rho = 1,55 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Практическое занятие № 5.

Тема: «Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах, уравнение Вульфа-Брегга».

Рентгеновский структурный анализ – метод исследования атомной структуры вещества с использованием явления *дифракции рентгеновских лучей*. Дифракция рентгеновских лучей возникает при их взаимодействии с электронными оболочками атомов исследуемого вещества. Дифракционная картина зависит от длины волны используемого излучения и атомного строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны $\approx 1 \text{ \AA}$ ($\approx 10 \text{ нм}$), т.е. сопоставимой с размерами атомов.

Кристаллические вещества обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой *дифракционную решетку* для рентгеновского излучения.

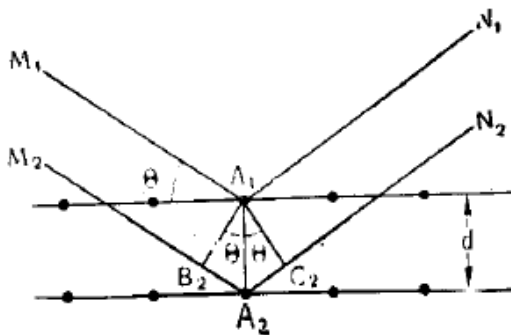


Рисунок 2. К выводу уравнения Вульфа-Брегга

Ход двух пучков рентгеновских лучей через систему из двух атомных плоскостей в кристалле схематично изображен на рис. 2. Разность хода двух пучков 2Δ . Так как $\Delta = d \cdot \sin\theta$, где d – расстояние между двумя соседними атомными плоскостями (*межплоскостное расстояние*), то разность хода равна $2d \cdot \sin\theta$. Для образования *конструктивной интерференции* (т. е. для отражения пучков в одной фазе) разность хода должна равняться $n \cdot \lambda$:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

где d – межплоскостное расстояние, \AA ; λ – длина волны рентгеновского излучения, \AA ; θ – угол падения (отражения) рентгеновских лучей, град.; n – порядок отражения (1,2,3,.....). Это соотношение называется *условием Вульфа-Брегга*.

Условие Вульфа-Брегга позволяет, зная величину λ и экспериментально измеренные углы θ , определить значения межплоскостных расстояний изучаемой кристаллической структуры вещества в узлах конструктивной интерференции. Интенсивность этой интерференции связана с симметрией кристаллической решетки. *Совокупность значений межплоскостных расстояний с соответствующими значениями зарегистрированной интенсивности интерференции позволяют однозначно идентифицировать анализируемое кристаллическое вещество.*

Для определения параметров элементарной ячейки кристаллических материалов необходимо выполнить *индексирование атомных плоскостей*, т.е. обозначить их индексами, которые определяют их пространственное положение в элементарной ячейке относительно выбранных в ней координатных осей (h, k, l – *индексы Миллера*).

Параметры элементарной ячейки можно определить, используя формулы для их расчета при различных *сингониях кристаллического вещества*, т.е. формах его кристаллической ячейки, связывающие эти параметры, межплоскостные расстояниями d_{hkl} и индексы отражающих плоскостей h, k, l (табл. 1).

Таблица 1

Формулы для расчета параметров элементарных ячеек при различных сингониях кристаллических веществ

Сингония	Характеристики параметров элементарной ячейки	Взаимосвязь параметров элементарной ячейки с величиной межплоскостного
----------	---	--

	линейные соотношения	угловые соотношения	расстояния
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \cdot \left\{ h^2 + k^2 + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right\}$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \cdot \left\{ \frac{4}{3} \cdot (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right\}$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Пример:

Определить постоянную решетки кристалла LiJ, если известно, что зеркальное отражение первого порядка рентгеновских лучей с длиной волны 2,10 Å от естественной грани этого кристалла происходит при угле скольжения 10°5'.

Решение:

Постоянную решетки LiJ найдем из формулы Вульфа-Брэгга

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda,$$

откуда

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}.$$

Находим искомую постоянную решетки

$$d = \frac{2,1}{2 \sin 10^\circ 5'} \approx 6 \text{ \AA}$$

Ответ: $d = 6 \text{ \AA}$.

Практическое занятие № 6.

Тема: «Легирование. Определение концентрации и типа основных носителей заряда».

По величине электропроводности принято подразделять твердые тела на три основных класса: диэлектрики, полупроводники, металлы.

Полупроводники, таким образом, представляют **промежуточный по электропроводности** класс веществ, весьма разнообразных по химической природе. К ним относятся прежде всего атомарные, или **элементарные** полупроводники (германий - **Ge**, кремний - **Si**, селен - **Se**, теллур - **Te**); **химические соединения** или **интерметаллиды** (**GaAs** - арсенид галлия, **CdS**-сульфид кадмия и т.д.); фазы переменного состава, т.н. **твердые растворы** (**GaxIn1-xSb**, **PbxSn1-xTe** и т.п.); ряд органических соединений и др.

Электропроводность всех этих твердых тел по своей величине очень существенно **зависит от внешних условий**, меняясь, при изменении температуры образца, внешнего давления, при освещении, облучении потоком ядерных частиц и т.д. Более того, электропроводность (и другие электронные свойства полупроводников) сильно **зависят от предыстории образца**: способа получения, сорта и количества примесей в нем. Для того, чтобы понять причины этого необходимо рассмотреть электронную структуру твердых тел (**зонную структуру**). Основы зонной теории твердых тел заложены в 20-30-е годы XX века, когда для описания поведения электронов в кристаллах были применены **принципы квантовой механики**.

Практически важным вопросом является изменение свойств полупроводника при введении в него небольшого количества примесных атомов, имеющих большее (донорные примеси) или меньшее (акцепторные примеси) количество валентных электронов. Если один из атомов кремния заместить пентавалентным мышьяком, то четыре валентных

электрона образуют ковалентные связи с соседними атомами кремния, а один избыточный электрон останется при $T = 0 \text{ K}$ на атоме примеси. Если энергия ионизации этого электрона окажется достаточно низкой, то этот избыточный электрон может перейти в зону проводимости (валентная зона занята полностью), оставив за собой полностью ионизованный атом примеси с избыточным положительным зарядом.

Если один из атомов кремния заменить трёхвалентным индием, то, наоборот, электронов примесного атома не хватает на устройство полного набора ковалентных связей в структуре алмаза. У одного из соседних атомов кремния на химической связи в направлении атома индия окажется неспаренный электрон, то есть на этой связи появится вакансия для электрона. На это вакантное место может попасть один из электронов из основной матрицы. При этом в матрице оказывается нехватка одного электрона — образуется вакансия, которая может перемещаться по кристаллу. Это можно описать как ионизацию связанного состояния «атом индия — дырка». Соответственно, после отрыва дырки от примесного атома остаётся отрицательно заряженный ион примеси.

Если концентрация примесных атомов мала, то все атомы примеси на энергетической диаграмме можно охарактеризовать положением одного единственного уровня энергии ионизации примеси (примесного уровня) относительно валентной зоны и зоны проводимости. Это положение есть функция материала.

Для теоретического определения положения примесного уровня необходимо решать уравнение Шредингера с учётом взаимодействия электронов примесного атома и с «родительским» атомом и с атомами матрицы полупроводника. Строгое решение этой задачи выходит за рамки курса. Рассмотрим феноменологически последствия возможного попадания примесного уровня в различные области зонной структуры полупроводника.

Пример:

Известно, что поверхность кремния (Si) в качестве легирующей примеси содержит 10^{-4} атомных процентов мышьяка (As). Затем он легируется фосфором (P) до $3 \cdot 10^{16} \text{ ат/см}^3$ и после этого равномерно легируется бором (B) до 10^{18} ат/см^3 . Полученная структура проходит термический отжиг, который полностью активирует все примеси. а) Какой тип проводимости будет иметь образец кремния? б) Чему будет равна концентрация основных носителей заряда?

Решение:

Мышьяк является элементом V группы таблицы Менделеева, поэтому он является донорной примесью. Структура кремния содержит $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ атомов матрицы и 10^{-4} атомных процента атомов примеси (As). Это означает, что концентрация атомов As в Si равна $5 \cdot 10^{22} \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Дополнительное легирование Si фосфором ($3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) увеличивает содержание доноров в Si до $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а легирование Si бором превращает Si n-типа в полупроводник p-типа проводимости, т.к. концентрация акцепторов теперь будет превосходить концентрацию доноров. Результирующая концентрация акцепторов будет меньше, чем атомов бора. Таким образом:

а) Кремний имеет p-тип проводимости;

$$\text{б) } p = N_a(B) - [N_d(As) + N_d(P)] = 10^{18} - (5 \cdot 10^{16} + 3 \cdot 10^{16}) = 9,2 \cdot 10^{17}$$

Практическое занятие № 7.

Тема: «Статистика Ферми-Дирака, энергия уровня Ферми и его температурная зависимость, плотность состояний и концентрация свободных электронов в зоне проводимости в металлах».

С точки зрения зонной теории к проводникам относятся те кристаллы, у которых валентная зона частично заполнена электронами. Это наблюдается в тех случаях, когда на последнем энергетическом уровне в атоме находится только один электрон или когда две зоны, образованные из двух соседних уровней атома, перекрываются, и образуется зона, содержащая $2N$ уровней.

Распределение электронов в металле по различным квантовым состояниям подчиняется принципу Паули, согласно которому в состоянии, определяемом набором четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_z не может быть более одного электрона.

В первом приближении электроны проводимости (валентные электроны) в металле можно рассматривать как идеальный газ, подчиняющийся квантовой статистике Ферми-Дирака. Соответственно, распределение электронов проводимости по квантовым состояниям задается функцией Ферми-Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}+1}}$$

где E_F – энергия Ферми.

Энергия Ферми – это максимальная кинетическая энергия электронов в металле при $T = 0$ К.

При $T = 0$ К функция распределения $f(E) = 1$, если $E < E_F$, и $f(E) = 0$, если $E > E_F$. В области энергий от 0 до E_F функция $f(E)$ равна единице. При $E = E_F$ она скачкообразно изменяется до нуля. Это означает, что все квантовые состояния с энергией $E \leq E_F$ заполнены электронами, а состояния с $E > E_F$ свободны.

Для энергии Ферми при абсолютном нуле имеем:

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

где n – концентрация свободных электронов, m – масса электрона.

Энергия Ферми слабо зависит от температуры и при $T > 0$ К равна:

$$E_F(T) = E_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]$$

Плотность состояний, т.е. число квантовых состояний, приходящихся на единичный интервал энергии в единице объема, определяется из соотношения:

$$g(E) = \frac{2\pi}{\hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}$$

Концентрация электронов проводимости может быть рассчитана по формуле:

$$n = 2 \int_{E_1}^{E_2} g(E) f(E) dE$$

Пример:

Чему равна концентрация электронов проводимости в металле при температуре абсолютного нуля, если энергия Ферми равна 13 эВ?

Решение:

Энергия Ферми в металле при абсолютном нуле равна:

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

Отсюда концентрация электронов:

$$(3\pi^2 n) = \left(\frac{E_F(0) \cdot 2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$n = \left(\frac{E_F(0) \cdot 2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} / 3\pi^2$$

Подставив числовые значения, получим ответ:

$$n = 2,3 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}.$$

Ответ: концентрация электронов проводимости в металле при температуре абсолютного нуля $n = 2,3 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$.

Практическое занятие № 8.

Тема: «Статистика Ферми-Дирака, энергия уровня Ферми и концентрация основных

и не основных носителей заряда в собственных и примесных полупроводниках».

В собственном полупроводнике при температуре $T = 0 \text{ K}$ все энергетические уровни валентной зоны заполнены электронами, а уровни зоны проводимости свободны. С повышением температуры некоторое количество электронов покидает валентную зону и переходит в зону проводимости. Распределение электронов и дырок по энергиям в соответствующих зонах полупроводника описывается статистикой Ферми – Дирака. Согласно этой статистике вероятность того, что состояние с энергией E при температуре T будет занято электроном (дыркой), определяется функцией распределения Ферми – Дирака:

$$f_n(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

где E – энергия, отсчитанная от произвольно выбранного уровня (обычно от уровня E_c); E_F – энергия Ферми, отсчитанная относительно того же уровня.

Вероятность выражается в долях единицы или в процентах. Рассмотрим некоторый энергетический уровень в валентной зоне. Если он занят электроном, то $f_n = 1$ и вероятность превращается в достоверность. Если же он не занят, то вероятность $f_n = 0$. Сумма вероятностей обоих событий «занят», «не занят» равна единице. Но вероятность того, что энергетический уровень в валентной зоне не занят электроном, есть вероятность нахождения на этом уровне дырки f_p . Таким образом, $f_p = 1$, если $f_n = 0$. Из этого следует, что сумма этих вероятностей $f_n + f_p = 1$. Подставляя в полученное равенство выражение и решая его относительно f_p , получим соотношение

$$f_p(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E_F-E}{kT}} + 1}$$

определяющее вероятность того, что рассматриваемый энергетический уровень E при температуре T занят дыркой. С формальной точки зрения энергетический уровень Ферми E_F , это уровень энергии, вероятность заполнения которого электроном при любых значениях температуры равна 0,5, или 50 %.

Выражение для концентрации свободных электронов в полупроводнике:

$$n = N_c \exp[-(E_c - E_F)/kT]$$

Проведя аналогичные расчеты для дырок получим выражение для их концентрации:

$$p = N_v \exp[-(E_F - E_v)/kT]$$

Коэффициенты N_c и N_v в приведенных выражениях называются эквивалентными плотностями состояний соответственно электронов и дырок. В предположении, что все свободные электроны сконцентрированы вблизи дна зоны проводимости, а дырки – вблизи потолка валентной зоны, их можно рассчитать по формулам:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} = 0,5 \cdot 10^{16} \left(\frac{m_n}{m} \right)^{3/2} T^{3/2}$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2} = 0,5 \cdot 10^{16} \left(\frac{m_p}{m} \right)^{3/2} T^{3/2}$$

где m_n , m_p – эффективные массы электрона и дырки в полупроводнике; m – масса свободного электрона; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка.

Одним из основных положений в физике полупроводников является то, что уровень Ферми E_F одинаков во всех частях равновесной системы, какой бы разнородной она ни была. Функция Ферми-Дирака справедлива не только для собственных, но и для примесных полупроводников.

В полупроводниках n-типа большое количество электронов переходит в зону проводимости с уровней доноров, при этом дырки в валентной зоне не появляются, т.к. энергетические уровни доноров располагаются в запрещенной зоне. Поэтому вероятность появления электрона в зоне проводимости выше вероятности появления дырки в валентной зоне. На энергетической диаграмме это отражается смещением уровня Ферми от середины запрещенной зоны в сторону дна зоны проводимости. Чем выше

концентрация атомов доноров в полупроводнике N_d , тем больше это смещение. В полупроводнике р-типа проводимости, наоборот, уровень E_F располагается ниже уровня E_i , и с повышением концентрации атомов акцепторов N_A в нем уровень Ферми будет располагаться все ближе к потолку валентной зоны.

В соответствии с изменением функции Ферми-Дирака уровень Ферми в примесных полупроводниках при увеличении температуры устремляется к середине запрещенной зоны, т.к. происходит увеличение концентрации свободных носителей заряда в зоне проводимости и валентной зоне.

В области низких температур переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости можно пренебречь и считать, что все электроны в зоне проводимости появляются в результате ионизации доноров. Аналогично выражение для уровня Ферми E_F при низких температурах можно записать в виде

$$E_F = \frac{E_c - E_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_d}{N_c}$$

где E_d – энергетический уровень доноров; N_d – их концентрация.

Функция плотности состояний для электронов и дырок:

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = 2\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}$$

для простой зоны

$$g(E) = 2\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}$$

Пример:

Определить положение уровня Ферми в германии Ge n-типа при $T = 300$ К, если на $2 \cdot 10^6$ атомов приходится один атом примеси. Концентрация атомов $4,4 \cdot 10^{28}$ ат/м³. Постоянная G в выражении, связывающая число электронов в единице объема в зоне проводимости с температурой и энергетическими уровнями $G = 4,83 \cdot 10^{21}$ м⁻³·К^{-3/2}, $E_g = 0,72$ эВ, а расстояние между дном зоны проводимости и донорным уровнем $0,01$ эВ.

Решение:

Определяем число свободных носителей заряда – электронов

$$n_n = \frac{N_{Ge}}{N_{пр}} = \frac{4,4 \cdot 10^{28}}{2 \cdot 10^6} = 2,2 \cdot 10^{22}$$

Воспользуемся уравнением концентрации свободных электронов в полупроводнике

$$n = N_c \exp[-(E_c - E_F)/kT]$$

где

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} = GT^{3/2}$$

Преобразовываем уравнение для концентрации

$$\frac{n}{N_c} = \exp[-(E_c - E_F)/kT]$$

$$\ln \frac{N_c}{n} = (E_c - E_F)/kT$$

тогда

$$(E_c - E_F) = kT \ln \frac{N_c}{n}$$

Подставляем значения и определяем положение уровня Ферми:

$$(E_c - E_F) = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot \ln \frac{4,83 \cdot 10^{21} \cdot 300^{3/2}}{2,2 \cdot 10^{22}} = 0,18 \text{ эВ}$$

Ответ: Уровень Ферми находится на $0,18$ эВ ниже дна зоны проводимости.

Практическое занятие № 9.

Тема: «Закон действующих масс, ширина запрещенной зоны и ее температурная зависимость».

Произведение концентраций носителей заряда в полупроводнике:

$$n_n n_p = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

Из уравнения следует, что это произведение постоянно для данной температуры и не зависит от характера и количества примесей, содержащихся в полупроводнике, а определяется только шириной запрещенной зоны. Поскольку на полупроводник не накладывается никаких ограничений, полученное соотношение следует считать справедливым также для собственного полупроводника. Поэтому можно записать математическое выражение закона действующих масс для невырожденных полупроводников, связывающие концентрации основных и неосновных носителей заряда в примесном полупроводнике с концентрацией свободных носителей заряда в собственном полупроводнике, т.е. имеем равенство

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2 = p_i^2$$

Концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/2kT)$$

Из уравнения видно, что в собственном полупроводнике концентрация свободных носителей заряда определяется шириной запрещенной зоны E_g и величиной температуры. Причем влияние температуры на величину n_i тем сильнее, чем больше ширина запрещенной зоны полупроводника.

Для собственного невырожденного полупроводника известно выражение концентрации электронов и дырок

$$n = p = n_i = \sqrt{N_v N_c} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

Если определить экспериментально концентрацию электронов (или дырок) в области собственной проводимости, например, из измерений эффекта Холла, то, представив ее температурную зависимость в некоторых специально подобранных осях координат, можно определить ширину запрещенной зоны полупроводника. Действительно:

$$\ln n_i = \ln \sqrt{N_v N_c} - \frac{E_g}{2kT}$$

и если учитывать только явную температурную зависимость, то в координатах $\ln(n_i) = f(1/T)$ уравнение описывает прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок $\ln \sqrt{N_v N_c}$ и имеющую тангенс угла наклона к оси абсцисс, равный $\frac{E_g}{2k}$. Ширина запрещенной зоны может быть найдена из условия

$$E_g = -2ktg\varphi$$

Как было замечено выше, мы пренебрегли неявной зависимостью концентрации n_i , от температуры. Учтем теперь более строго полную температурную зависимость $n_i(T)$ в собственном полупроводнике. Во-первых, от температуры зависят по закону $\sim T^{3/2}$ обе величины N_c и N_v , во-вторых, от температуры зависит ширина запрещенной зоны $E_g = f(T)$. Последняя зависимость определяется сложным комплексом причин, связанных с динамическими и статическими факторами. Учесть строго эти факторы пока невозможно, поэтому такую зависимость ширины запрещенной зоны от температуры находят эмпирически. Для большинства полупроводников ширина запрещенной зоны уменьшается с температурой. Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры в некотором интервале температур имеет линейный характер:

$$E_g(T) = \Delta E_0 + \alpha T$$

где ΔE_0 - экстраполированное по линейному закону значение ширины запрещенной зоны при $T = 0$; α - линейный коэффициент в зависимости ширины запрещенной зоны от температуры, отрицательный для большинства полупроводников.

Пример:

В исследуемом полупроводнике концентрация электронов при $T_1 = 400$ К составляла $1,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а при $T_2 = 350$ К – $6,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Найти ширину запрещенной зоны.

Решение:

Концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/2kT)$$

тогда

$$n_1 = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/2kT_1)$$

$$n_2 = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/2kT_2)$$

Выразим n_1/n_2 :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/2kT_1)}{\sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/2kT_2)} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} \frac{\exp(-E_g/2kT_1)}{\exp(-E_g/2kT_2)}$$

поскольку

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2} = 0,5 \cdot 10^{16} (m_n)^{3/2} T^{3/2}$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{3/2} = 0,5 \cdot 10^{16} (m_p)^{3/2} T^{3/2}$$

После преобразования получаем

$$\frac{n_1}{n_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_g}{2k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

т.к. степенная функция слабее экспоненциальной, то $\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2}$ можно пренебречь.

Получаем:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{E_g}{2k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

Выражая из уравнения E_g , получаем:

$$E_g = \frac{2k \ln \frac{n_1}{n_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Подставляем значения и определяем искомую ширину запрещенной зоны

$$E_g = \frac{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \ln \frac{1,3 \cdot 10^{16}}{6,2 \cdot 10^{15}}}{\left(\frac{1}{350} - \frac{1}{400}\right)} = 0,35 \text{ эВ}$$

Ответ: Ширина запрещенной зоны 0,35 эВ

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Байков Ю.А., Кузнецов В.М. Физика конденсированного состояния. Учебное пособие. изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2013
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996322596.html?SSr=010134171b106b0b2512518>
2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики: Уч.пособие. изд-во Москва: [Высшая школа](#), 1961. http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=499317&sr=1

Дополнительная

1. Майер Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул: учебное пособие. Изд.: Лаборатория знаний, 2014
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996323135.html?SSr=380133f0e1105933045e518>
2. И. Майер Избранные главы квантовой химии: учебное пособие. Изд.: Лаборатория знаний, 2017
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001015017.html?SSr=380133f0e1105933045e518>
3. Т.П. Петрова Дополнительные главы неорганической химии : учебное пособие. Изд.: Издательство КНИТУ, 2015
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785788217178.html?SSr=380133f0e1105933045e518>