

Wstęp do fizyki ciała stałego

Zadania z rozwiązaniami



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Zadanie 1

Obliczyć długość wiązania chemicznego opisanego potencjałem Lennarda-Jonesa. Ile wynosi energia tego wiązania?

Rozwiązanie

Potencjał Lennarda-Jonesa jest przybliżonym wyrażeniem na potencjał oddziaływania dwóch neutralnych atomów. Składa się z wyrazu opisującego odpychanie się powłok elektronowych dwóch atomów oraz z wyrazu opisującego przyciąganie siłami van der Waalsa:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

gdzie: ε – głębokość studni potencjału,
 σ – odległość, przy której $V = 0$

Długość wiązania chemicznego określona jest jako minimum potencjału.

Obliczmy zatem jego pochodną:

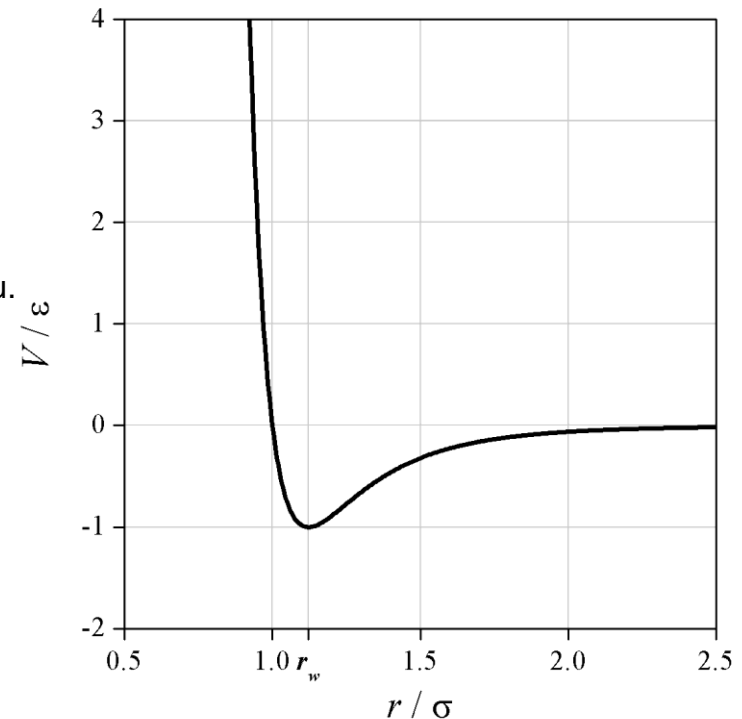
$$\frac{dV}{dr} = 4\varepsilon \left[-12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right]$$

i przyrównajmy do zera, wyliczając długość wiązania:

$$\frac{dV}{dr} = 0 \Leftrightarrow -2 \frac{\sigma^6}{r^6} + 1 = 0 \Rightarrow r_w = \sqrt[6]{2} \sigma$$

Wartość potencjału w jego minimum jest energią wiązania:

$$E_w = V(r_w) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt[6]{2}\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt[6]{2}\sigma} \right)^6 \right] = -\varepsilon$$



Kształt potencjału Lennarda-Jonesa

Zadanie 2

Ile atomów znajduje się w komórce elementarnej o strukturze regularnej objętościowo centrowanej (b.c.c.)? Podaj położenia tych atomów w komórce elementarnej.

Rozwiązanie

Komórka elementarna o strukturze regularnej objętościowo centrowanej ma kształt sześcianu. Atomy znajdują się w 8 wierzchołkach bryły, a dodatkowo jeden w samym środku sześcianu.

Zauważmy jednak, że komórka elementarna styka się swoim wierzchołkiem z wierzchołkami 7 innych komórek elementarnych. Oznacza to, że każdy z atomów znajdujących się w wierzchołku jest współdzielony przez 8 komórek elementarnych i efektywnie do komórki elementarnej wchodzi tylko jeden z nich. Natomiast atom znajdujący się pośrodku komórki elementarnej nie jest współdzielony z innymi komórkami. Stąd liczba atomów w komórce elementarnej o strukturze b.c.c. wynosi:

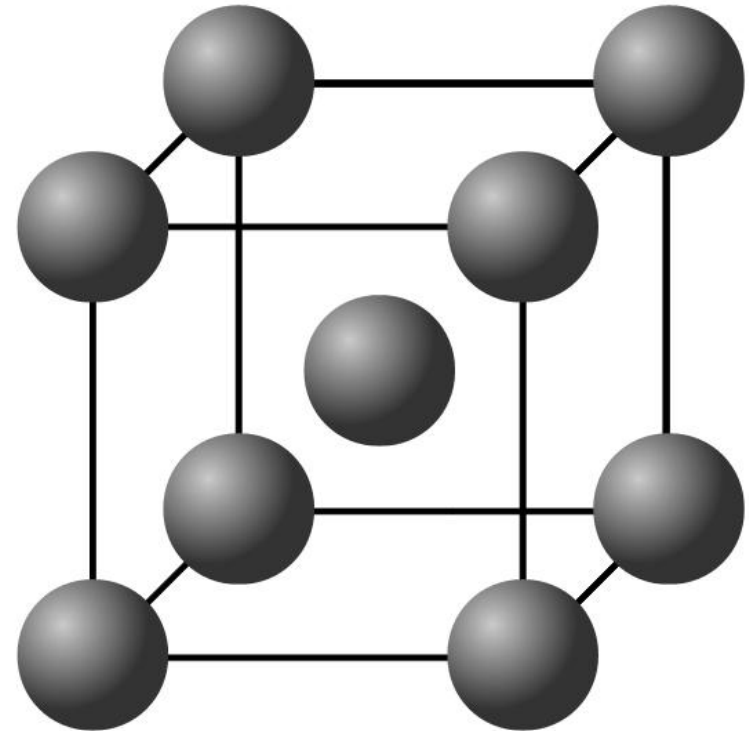
$$n = 8 / 8 + 1 = 2$$

Położenie atomów podajemy w postaci liczb z zakresu $[0; 1)$ wyrażonych w jednostkach stałych sieciowych wzdłuż trzech osi układu współrzędnych. W przypadku komórek regularnych stała sieciowa $a = a_x = a_y = a_z$.

Stąd położenia dwóch atomów w komórce wynoszą:

$$A_1 = (0, 0, 0)$$

$$A_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$



Komórka elementarna o strukturze regularnej objętościowo centrowanej (b.c.c.)

Zadanie 3

Obliczyć współczynnik upakowania dla struktury regularnej powierzchniowo centrowanej (f.c.c.).

Rozwiązanie

Komórka elementarna o strukturze regularnej powierzchniowo centrowanej ma kształt sześcianu. Atomy znajdują się w 8 wierzchołkach, a ponadto w środkach wszystkich ścian bryły. Można pokazać, że liczba atomów w komórce wynosi $n = 4$.

W przypadku najgęstszego upakowania atomy (jony) wierzchołkowe stykają się z jonami centrującymi ściany. W związku z tym czterokrotność promienia atomu jest równa przekątnej ściany, czyli:

$$a\sqrt{2} = 4R \Rightarrow a = 2\sqrt{2}R$$

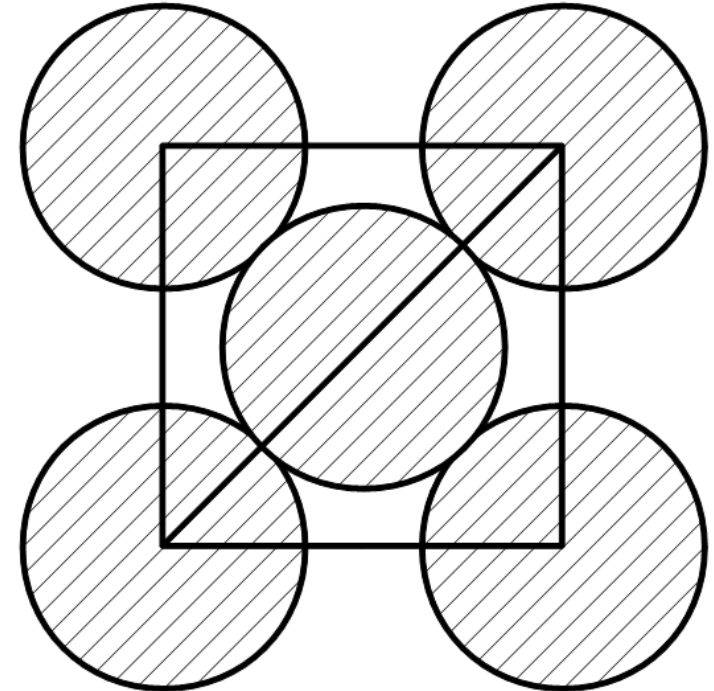
Natomiast objętość atomów w komórce elementarnej wynosi:

$$V_j = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3$$

Stąd współczynnik upakowania F , liczony jako stosunek objętości atomów do objętości komórki elementarnej wynosi:

$$F = \frac{V_j}{a^3} = \frac{\frac{16}{3} \pi R^3}{16\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\%$$

Jest to największy możliwy współczynnik upakowania atomów (jonów) w ciele stałym.



Przekrój przez jedną ze ścian komórki elementarnej o strukturze regularnej powierzchniowo centrowanej (f.c.c.)

Zadanie 4

Obliczyć promień pierwszych dwóch stref koordynacyjnych i liczby koordynacyjne dla kryształu metalicznego litu.

Struktura b.c.c., stała sieci $a = 3,49 \text{ \AA}$.

Rozwiązanie

Pierwszą strefę koordynacyjną stanowią atomy otaczające w najbliższej odległości wybrany atom. Liczba tych atomów nazywana jest liczbą koordynacyjną. Za atom centralny wybierzmy atom znajdujący się w środku komórki elementarnej.

Atomy leżące najbliżej to 8 atomów znajdujących się w wierzchołkach komórki elementarnej. Ich odległość od środka równa jest połowie przekątnej sześcianu.

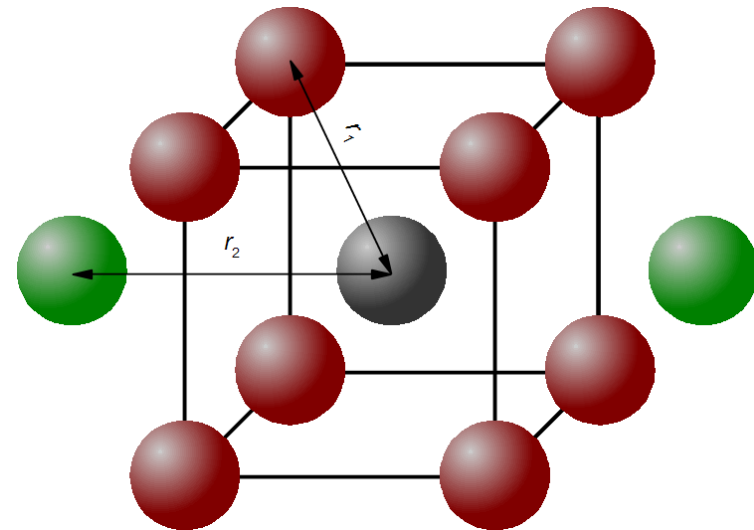
W dalszej odległości od środka leżą atomy znajdujące się w środku komórek elementarnych, które stykają się ścianami z rozważaną komórką. Jest ich 6, a odległość od rozważanego atomu centralnego równa jest krawędzi sześcianu.

Powyższe rozważania możemy zatem podsumować następująco:

$$n_1 = 8 \qquad r_1 = a\sqrt{3}/2$$

$$n_2 = 6 \qquad r_2 = a$$

gdzie n – liczba koordynacyjna, r – promień strefy koordynacyjnej



Strefy koordynacyjne atomu centralnego (szary):

czerwone – I strefa

*zielone – II strefa (zaznaczono tylko
2 atomy spośród 6)*

Zadanie 5

Obliczyć położenia maksimum dyfrakcyjnych monokryształu metalicznej miedzi w zakresie kątów braggowskich do 90° . Struktura kryształu to f.c.c., stała sieci $a = 3,61 \text{ \AA}$.

Rozwiązanie

Położenie maksimum dyfrakcyjnego (kąt $2\theta_{hkl}$) opisuje **wzór Wulfa-Braggów**:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \Rightarrow 2\theta_{hkl} = 2 \arcsin \left(\frac{n\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \right)$$

gdzie: n – rząd maksimum,

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ – długość używanego promieniowania rentgenowskiego,

hkl – wskaźniki Millera określające płaszczyznę krystalograficzną,

$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ – odległość między sąsiednimi płaszczyznami hkl
(dla komórki regularnej o stałej sieci a).

Warto zauważyć, że w przypadku komórki regularnej dla różnych permutacji wskaźników hkl otrzymamy to samo położenie maksimum. Jednak maksimum będzie widoczne tylko wtedy, gdy **czynnik struktury** dla danych wskaźników hkl będzie niezerowy. Wyraża się go wzorem:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

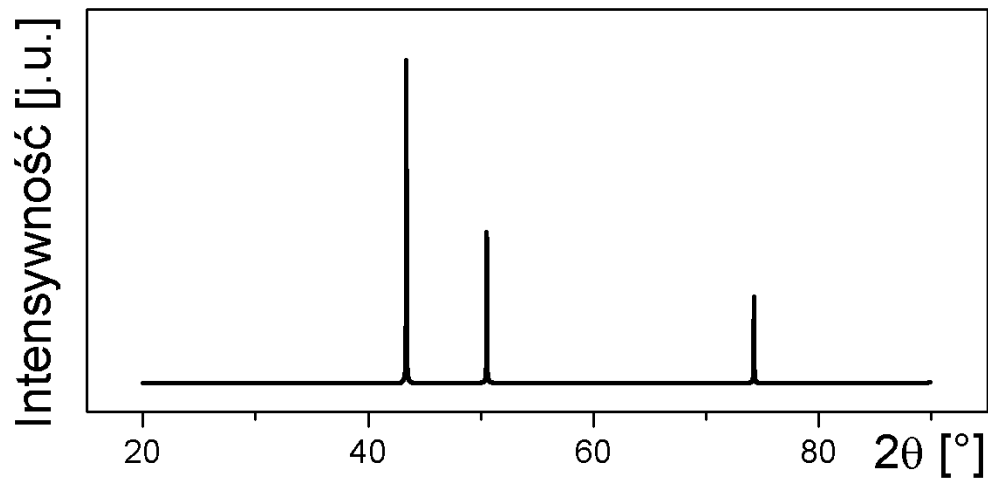
Sumowanie odbywa się po wszystkich atomach (jonach) j w komórce elementarnej o położeniach (x_j, y_j, z_j) . W komórce f.c.c. znajdują się 4 atomy w następujących położeniach: $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Zatem:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f(\exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)] + \exp[2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot 0)] + \exp[2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot 0 + l \cdot \frac{1}{2})] + \exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})]) \\ &= f(1 + \exp[\pi i(h+k)] + \exp[\pi i(h+l)] + \exp[\pi i(k+l)]) \end{aligned}$$

W tabeli możemy zebrać wartości obliczone dla kolejnych rodzin płaszczyzn hkl :

Rodzina płaszczyzn hkl	Kąt 2θ [°]	F_{hkl}
001	24,6	0
011	35,1	0
111	43,4	4f
002	50,5	4f
012	57,0	0
112	63,0	0
022	74,2	4f
003	79,6	0
013	84,9	0

Natomiast dyfraktogram wykreślony na podstawie powyższych obliczeń wygląda następująco:



Zadanie 6

Obliczyć położenie poziomu Fermiego w półprzewodniku samoistnym GaAs (arsenek galu) w temperaturze $T_1 = 300\text{K}$ oraz $T_2 = 77\text{K}$. Do obliczeń przyjąć: $E_g = 1.424\text{ eV}$, $m_e^* = 0,063 m_e$, $m_h^* = 0,51 m_e$.

Rozwiązanie

Poziom Fermiego w półprzewodniku samoistnym znajduje się w pobliżu połowy **przerwy energetycznej E_g** , jednak jego dokładne położenie w temperaturze bezwzględnej T zależy od stosunku **mas efektywnych** elektronów (m_e^*) i dziur (m_h^*). Wyraża to wzór:

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)$$

Podstawiając dane obliczymy położenie poziomu Fermiego w temperaturze $T_1 = 300\text{K}$ oraz $T_2 = 77\text{K}$:

$$\begin{aligned} E_F(300\text{K}) &= \frac{1,424\text{eV}}{2} + \frac{3}{4} \cdot 8,61733 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot 300\text{K} \cdot \ln \left(\frac{0,51m_e}{0,063m_e} \right) = \\ &= 0,712\text{eV} + 300\text{K} \cdot 1,3516 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}} = 0,712\text{eV} + 0,041\text{eV} = 0,753\text{eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_F(77\text{K}) &= \frac{1,424\text{eV}}{2} + \frac{3}{4} \cdot 8,61733 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot 77\text{K} \cdot \ln \left(\frac{0,51m_e}{0,063m_e} \right) = \\ &= 0,712\text{eV} + 77\text{K} \cdot 1,3516 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}} = 0,712\text{eV} + 0,010\text{eV} = 0,722\text{eV} \end{aligned}$$

Zadanie 7

Przewodność elektryczna półprzewodnika o przerwie energetycznej $E_g = 1,12 \text{ eV}$ wynosi $4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ w temperaturze $T_1 = 300\text{K}$. Obliczyć wartość przewodności w temperaturze $T_2 = 400\text{K}$.

Rozwiązanie

Temperaturową zależność przewodności półprzewodnika o przerwie energetycznej E_g opisuje następujący wzór:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

Zauważmy, że stosunek przewodności dla dwóch różnych temperatur możemy wyrazić następująco:

$$\frac{\sigma(T_2)}{\sigma(T_1)} = \frac{\sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T_2}\right)}{\sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T_1}\right)} = \exp\left[\frac{E_g}{2k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

Stąd przewodność półprzewodnika w wyższej temperaturze $T_2 = 400\text{K}$ wynosi:

$$\begin{aligned} \sigma(T_2) &= \sigma(T_1) \cdot \exp\left[\frac{E_g}{2k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] = 4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm} \cdot \exp\left[\frac{1,12 \text{ eV}}{2 \cdot 8,61733 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}}} \left(\frac{1}{300\text{K}} - \frac{1}{400\text{K}}\right)\right] = \\ &= 4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm} \cdot 225 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm} \end{aligned}$$

Widzimy zatem, że przewodność elektryczna półprzewodników **rośnie** wraz ze wzrostem temperatury.

Zadanie 8

Dlaczego krystaliczny krzem (Si) jest nieprzezroczysty, a krystaliczny azotek galu (GaN) jest przezroczysty?

Rozwiązanie

Kolor ciała stałego zależy od sposobu, w jaki oddziałuje ono z **fotonami** – kwantami światła. Przerwy energetyczne krzemu (Si) i azotku galu (GaN) wynoszą odpowiednio 1,12 eV oraz 3,4 eV. Pochłonięcie fotonu może nastąpić w sytuacji, gdy elektron z **pasma walencyjnego** zostanie wzbudzony do **pasma przewodnictwa**. Pasma te rozdziela właśnie **przerwa energetyczna**. Zatem, najprościej mówiąc, niedomieszkowany półprzewodnik może pochłaniać fotony światła widzialnego o energii większej niż wartość jego przerwy energetycznej.

Obliczmy zatem długości fali odpowiadające wartości przerw energetycznych rozważanych półprzewodników.

Skorzystamy ze wzoru na energię fotonu E oraz zależności pomiędzy częstotliwością ν a długością fali λ :

$$E = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{E}{h}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{ch}{E}$$

gdzie: h – stała Plancka.

Z powyższego wzoru otrzymujemy:

$$\lambda(1,12\text{eV}) = \frac{3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 4,135 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}}{1,12\text{eV}} = \frac{1240 \frac{\text{nm}}{\text{eV}}}{1,12\text{eV}} = 1107\text{nm}$$

$$\lambda(3,4\text{eV}) = \frac{3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 4,135 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}}{3,4\text{eV}} = \frac{1240 \frac{\text{nm}}{\text{eV}}}{3,4\text{eV}} = 365\text{nm}$$

Widzimy zatem, że krzem może pochłaniać fotony o długości fali mniejszej od 1107 nm (czyli m.in. całe widmo widzialne!), natomiast azotek galu dopiero fotony o długości fali mniejszej od 365 nm, czyli z zakresu UV. Jest więc on przezroczysty w zakresie światła widzialnego dla człowieka.

Zadanie 9

Oszacować względną koncentrację defektów Frenkla w metalicznym niklu (struktura f.c.c.) w temperaturze: $T_1 = 77\text{K}$, $T_2 = 300\text{K}$. Energia aktywacji defektów wynosi $E_f = 1,74\text{ eV}$.

Rozwiązanie

Defektem Frenkla nazywamy defekt punktowy polegający na tym, że jon przemieszcza się ze swojego położenia węzłowego w położenie międzywęzłowe, tj. takie, w którym w sieci idealnej nie powinien znajdować się żaden jon.

Koncentracja defektów Frenkla dana jest prostą zależnością:

$$n(T) = \sqrt{NN^*} \exp\left(-\frac{E_f}{2k_B T}\right)$$

gdzie: N – koncentracja atomów węzłowych,

N^* – koncentracja możliwych położeń międzywęzłowych.

Przyjmując, że $N^* \approx N$, względną koncentrację defektów obliczymy następująco:

$$\frac{n(T)}{N} = \exp\left(-\frac{E_f}{2k_B T}\right)$$

$$\frac{n(77\text{K})}{N} = \exp\left(-\frac{1,74\text{eV}}{2 \cdot 8,61733 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot 77\text{K}}\right) = 1,2 \cdot 10^{-57}$$

$$\frac{n(300\text{K})}{N} = \exp\left(-\frac{1,74\text{eV}}{2 \cdot 8,61733 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot 300\text{K}}\right) = 2,4 \cdot 10^{-15}$$

Jak widzimy, koncentracja defektów silnie zależy od temperatury.

Zadanie 10

Obliczyć natężenia pola krytycznego (w temperaturze zera bezwzględnego) nadprzewodnika z rodziny $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ o głębokości wnikania pola $\lambda = 400 \text{ nm}$ oraz długości koherencji $\zeta = 2 \text{ nm}$.

Rozwiązanie

Natężenia pola krytycznego w nadprzewodniku II rodzaju określają, dla danej temperatury, stan w jakim znajduje się nadprzewodnik pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego H . Jeśli $H < H_{c1}$, wówczas nadprzewodnik znajduje się z **stanie Meissnerowskim**, tj. indukcja pola magnetycznego wewnątrz ciała nadprzewodzącego wynosi $B = 0$ (tzw. idealny diamagnetyk). Jeśli $H_{c1} < H < H_{c2}$, wówczas nadprzewodnik znajduje się w **stanie mieszanym**, w którym $B > 0$. Jeśli $H > H_{c2}$, wówczas właściwości nadprzewodzące nie są już obserwowane.

Wartości pól krytycznych, wyrażone w jednostkach indukcji magnetycznej (teslach), obliczymy wg poniższych wzorów:

$$\mu_0 H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \cdot \ln \chi \qquad \mu_0 H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\zeta^2}$$

gdzie: $\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$ – kwant pola magnetycznego (**flukson**),

$$\chi = \frac{\lambda}{\zeta} \text{ – parametr Ginzburga-Landaua.}$$

Podstawiając wartości liczbowe otrzymujemy:

$$\mu_0 H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \cdot \ln \chi = \frac{2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}}{4\pi(4 \cdot 10^{-7} \text{ m})^2} \cdot \ln \frac{400 \text{ nm}}{2 \text{ nm}} = 5,4 \text{ mT}$$

$$\mu_0 H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\zeta^2} = \frac{2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}}{2\pi(2 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2} \approx 82 \text{ T}$$

UWAGA!

Nawet, gdy nadprzewodnik jest w stanie Meissnerowskim, pole magnetyczne wnika do niego przy jego powierzchni, co ilościowo opisuje wzór:

$$B(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$$

Zadania do samodzielnego rozwiązania

Zadanie 1

Obliczyć długość wiązania chemicznego opisanego jedną z wariacji potencjału Lennarda-Jonesa (tzw. 8-6):

$$V(r) = \varepsilon \left[3 \left(\frac{r_m}{r} \right)^8 - 4 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right]$$

Odp: $r_w = r_m$

Zadanie 2

Ile atomów znajduje się w komórce elementarnej o strukturze regularnej powierzchniowo centrowanej (f.c.c.)? Podaj położenia tych atomów w komórce elementarnej.

Odp. 4 atomy: $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Zadanie 3

Obliczyć współczynnik upakowania dla struktury regularnej objętościowo centrowanej.

Odp. 68%

Zadanie 4

Obliczyć promienie pierwszych dwóch stref koordynacyjnych i liczby koordynacyjne dla kryształu metalicznej miedzi.

Struktura f.c.c., stała sieci $a = 3,61 \text{ \AA}$.

Odp. $r_1 = a / \sqrt{2}$, $n_1 = 12$, $r_2 = a$, $n_2 = 6$

Zadanie 5

Obliczyć położenia maksimum dyfrakcyjnych dla monokryształu metalicznego litu w zakresie kątów braggowskich do 90° . Struktura b.c.c., stała sieci $a = 3,49 \text{ \AA}$.

Odp.: $2\theta = 36,4^\circ$; $52,4^\circ$; $65,5^\circ$; $77,3^\circ$; $88,5^\circ$

Zadanie 6

Obliczyć położenie poziomu Fermiego w półprzewodniku samoistnym InAs w temperaturze $T_1 = 300\text{K}$ oraz $T_2 = 77\text{K}$. Przerwa energetyczna $E_g = 0,36\text{ eV}$, masy efektywne: $m_e^* = 0,022 m_e$, $m_h^* = 0,40 m_e$.

Odp. $E_F(T_1) = 0,235\text{ eV}$, $E_F(T_2) = 0,194\text{ eV}$.

Zadanie 7

Ile wynosi przerwa energetyczna półprzewodnika, jeśli $\sigma(300\text{K}) = 0,01\text{ S/cm}$ oraz $\sigma(77\text{K}) = 5 \cdot 10^{-19}\text{ S/cm}$?

Odp. $E_g = 0,67\text{ eV}$

Zadanie 8

Jaka długość fali odpowiada energii przerwy energetycznej półprzewodnika GaAs o $E_g = 1,43\text{ eV}$.

Odp. $\lambda = 868\text{ nm}$ (bliska podczerwień)

Zadanie 9

Oblicz głębokość wnikania pola magnetycznego do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ w temperaturze 82 K . Temperatura krytyczna tego nadprzewodnika wynosi $T_c = 92\text{ K}$, a głębokość wnikania w temperaturze 0K wynosi 400 nm .

$$\text{Odp. } \lambda(T) = \frac{\lambda(0)}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}} = 666\text{ nm}$$

Zadanie 10

W jakiej odległości od powierzchni nadprzewodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ w temperaturze 82 K indukcja pola magnetycznego zmaleje $k = 100$ razy?

Odp. $x = \lambda \cdot \ln k = 3,07\text{ }\mu\text{m}$