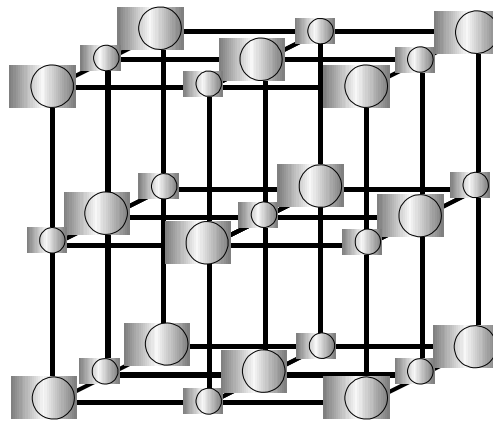


Wykład 39

Elementy fizyki ciała stałego

Kiedy pierwiastek lub związek chemiczny, będący w stanie gazowym lub ciekłym, zostanie dostatecznie ochłodzony to *kondensuje* czyli przechodzi do stanu stałego. Większość związków ma strukturę krystaliczną, czyli atomy (drobiny) ułożone są w powtarzający się regularny wzór zwany *siecią krystaliczną*. Np. ziarna soli kuchennej tworzą sześciiany oparte na powtarzającym się elementarnym sześcianie pokazanym na rysunku poniżej. Pozycje atomów Na i Cl są zaznaczone odpowiednio małymi i dużymi kulami.



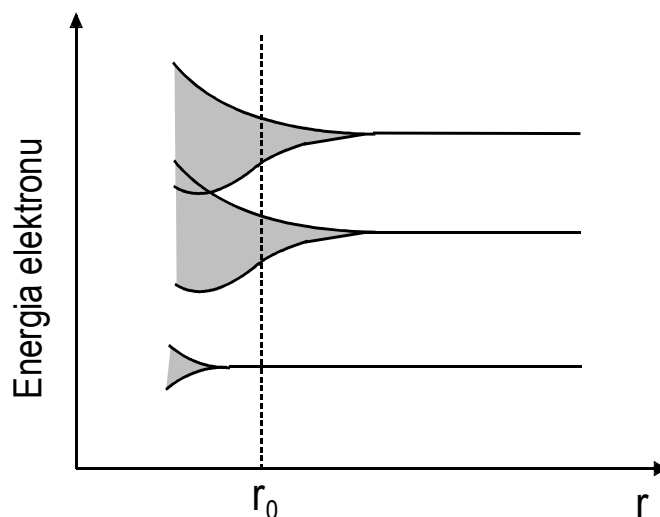
Wiele ciał stałych nie przypomina kryształów ale jest zbudowana z bardzo wielu małych kryształków. O takich ciałach stałych mówimy, że mają strukturę *polikrystaliczną*. Wreszcie w przyrodzie występują ciała niekrystaliczne tzn. takie, w których uporządkowanie atomowe nie rozciąga się na duże odległości. W dalszej części wykładu zajmiemy się tylko ciałami krystalicznymi.

Pasma energetyczne

W odróżnieniu od atomów (i cząsteczek) gdzie ruch elektronów jest ograniczony do małego obszaru przestrzeni, w ciałach stałych elektrony walencyjne mogą się poruszać w całej objętości ciała przechodząc od atomu do atomu. Ruch elektronów w kryształach jest więc

czymś pośrednim pomiędzy ruchem wewnątrzatomowym a ruchem swobodnych elektronów w próżni. Wiemy, że energia elektronu w atomie może przyjmować tylko określone wartości tworząc *zbiór dyskretnych poziomów energetycznych*. Natomiast elektron swobodny może poruszać się z dowolną energią, mamy więc do czynienia z *ciągłym przedziałem energii* od zera do nieskończoności. W kryształach mamy sytuację pośrednią.

Gdy duża liczba atomów jest zbliżana do siebie następuje skutek oddziaływania między atomami *poszerzenie atomowych poziomów energetycznych tworzą się tzw. pasma energetyczne* tak jak pokazano na rysunku niżej. Silnie związane z jądrami atomów elektrony wewnętrzne w atomie pozostają zlokalizowane w atomach. Elektronom tym odpowiadają najniższe dyskretne (atomowe) poziomy energii. Energie elektronów walencyjnych układają się w przedziały - pasma. Pasma są tym szersze im słabsza więź elektronów z jądrami atomowymi (czyli im bardziej przypominają elektrony swobodne). Pasma energetyczne są oddzielone obszarami wzbronionymi czyli przedziałami energii, które nie mogą posiadać elektrony.

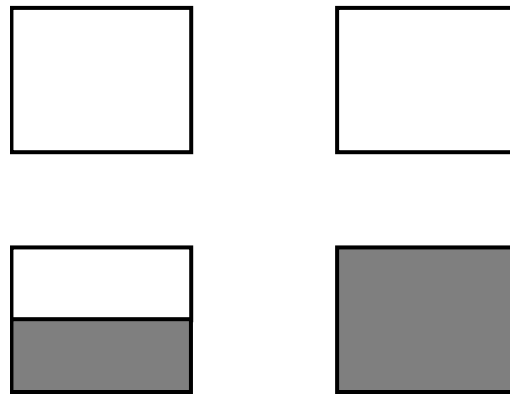


Na rysunku r_0 jest odległością między najbliższymi atomami w kryształach.

Pasmowa struktura widma energetycznego elektronów pozwoliła wyjaśnić wiele podstawowych właściwości ciał stałych. Przede wszystkim pozwoliła wytłumaczyć dlaczego, mimo że odległości międzyatomowe i energie oddziaływań w metalach, półprzewodnikach i dielektrykach są tego samego rzędu to oporność elektryczna tych substancji różni się o 25

rzędów wielkości: od około 10^{-6} w metalach do 10^{19} Ωcm w dielektrykach. Z pasmowej struktury widma energetycznego ciał stałych wynika, że:

- Jeżeli pasmo jest puste to nie może wносить wkładu do przewodnictwa, ponieważ nie ma elektronów o energiach w takim przedziale;
- Także pasmo całkowicie wypełnione nie bierze udziału w przewodnictwie. Jeżeli przykładamy napięcie do ciała (aby popłynął prąd) to w polu elektrycznym elektrony będą przyspieszane, a to oznacza wzrost ich energii. Ale ten proces jest niemożliwy bo nie ma wolnych (nie obsadzonych) energii w paśmie;
- Ruch elektronów jest możliwy dopiero w paśmie częściowo wypełnionym czyli takim, w którym są nie obsadzone stany energetyczne.



Na rysunku są pokazane: pasmo wypełnione częściowo (z lewej strony) i pasmo wypełnione całkowicie (z prawej strony).

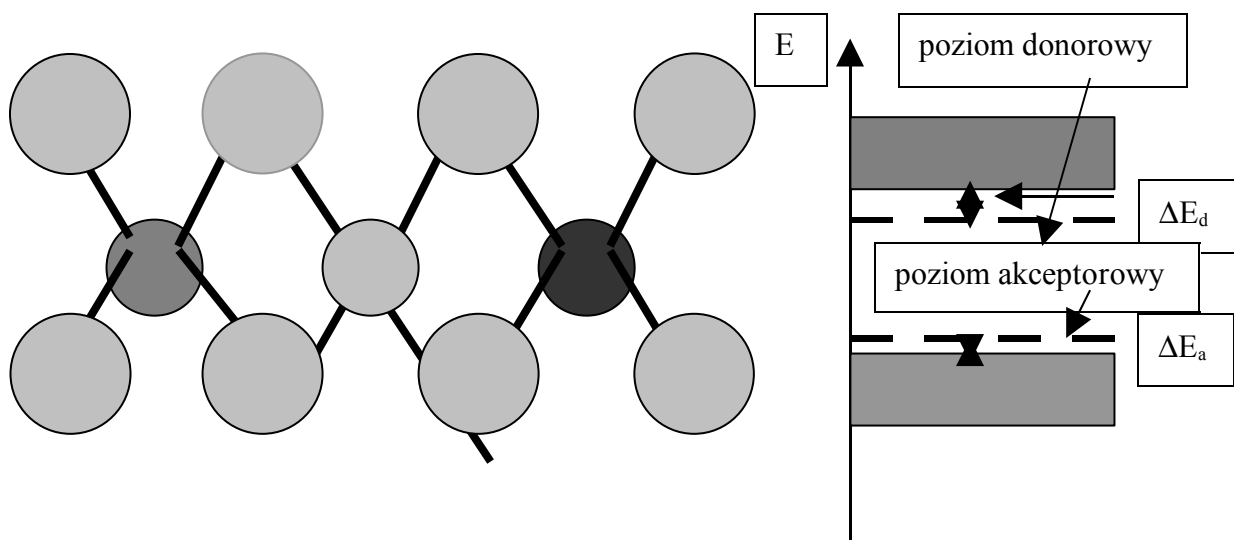
Substancje o częściowo wypełnionych pasmach są więc metalami a substancje, w których występują tylko całkowicie wypełnione lub puste stany energetyczne są dielektrykami lub półprzewodnikami. Całkowicie wypełnione pasma w kryształach nazywamy *pasdami walencyjnymi*, a częściowo wypełnione (lub puste) *pasdami przewodnictwa*.




Jeżeli szerokość obszaru oddzielającego najwyższe pasmo walencyjne od pasma przewodnictwa (tzw. *przerwa energetyczna* lub *pasmo wzbronione*) jest duża to materiał ten jest dielektrykiem we wszystkich temperaturach (aż do temperatury topnienia). Jeżeli jednak przerwa jest dostatecznie wąska to w odpowiedniej temperaturze dzięki energii cieplnej część elektronów może zostać przeniesiona do pustego pasma. Kryształ, który w $T = 0$ K był izolatorem teraz będzie przewodził a jego przewodność będzie szybko rosła (opór będzie

spadać) wraz z temperaturą. Jeżeli przerwa jest mniejsza niż 1 eV to przewodnictwo staje się wyraźne już w temperaturze pokojowej. Substancje z taką przerwą nazywamy *półprzewodnikami*.

Fizyka półprzewodników

Półprzewodniki są materiałami które zrewolucjonizowały elektronikę i współczesną technikę. Właściwości półprzewodnikowe wykazuje wiele materiałów. Półprzewodniki czyste chemiczne nazywamy *samoistnymi*. W półprzewodnikach samoistnych wzbudzenia termiczne (albo naświetlanie i tp.) powodują przejścia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Powstałe w taki sposób elektrony swobodne w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym, liczba których oczywiście równa się liczbie elektronów swobodnych, są w stanie przewodzić prąd elektryczny. Więc w półprzewodnikach zawsze istnieje dwa rodzaje prądów : *prąd dziur* w paśmie walencyjnym i *prąd elektronów* w paśmie przewodnictwa.



German  z atomami domieszkowymi galu (*Ga* ) i arsenu (*As* ).
Struktura pasmowa półprzewodnika z domieszkami

Półprzewodniki zawierające domieszki nazywamy *domieszkowymi*. Na rysunku (a) wyżej pokazany schemat ilustrujący działanie domieszek atomów galu i arsenu, wprowadzonych do germanu. W czystym germanie każdy atom germanu jest

związany wiązaniami kowalencyjnymi z czterema sąsiednimi atomami, znajdujących się w wierzchołkach czworościanu foremnego (tetraedru).

Atom galu ($Ar4s^24p$) ma o jeden elektron mniej niż atom germanu ($Ar4s^24p^2$), a zatem jeżeli jeden z atomów germanu zostanie zamieszczony przez atom galu, to jedno z wiązań pozostanie niewysyczone. Niewysyczone wiązanie może być uzupełnione dowolnym elektronem z pasma walencyjnego germanu. Wymaga to energii około 0.01 eV, a to oznacza, że domieszkowy atom galu kreuje dodatkowy poziom domieszkowy, leżący blisko wierzchołka pasma walencyjnego (rys.b). Funkcja falowa, odpowiadająca temu poziomowi szybko znika z odległością od atomu galu. Elektron, który przeniósł się na poziom domieszkowy, zostawił w paśmie walencyjnym dziurę. Domieszki, które "zabierają" elektrony z pasma walencyjnego nazywają *akceptorami*. Poziomy tych atomów nazywamy *poziomami akceptorowymi*. Będziemy oznaczali odległość poziomu akceptorowego od wierzchołka pasma walencyjnego przez ΔE_a (rys.b).

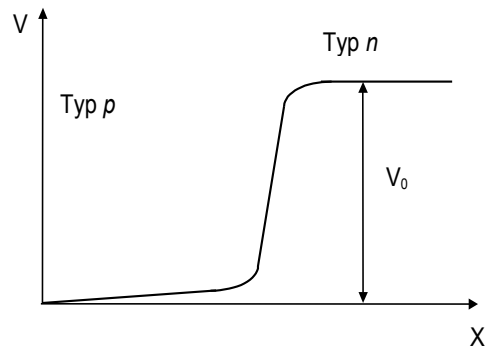
Atom arsenu ($Ar4s^24p^3$) ma o jeden elektron za dużo w porównaniu z atomem germanu ($Ar4s^24p^2$), a zatem jeżeli jeden z atomów germanu zostanie zamieszczony przez atom arsenu, to jeden z elektronów pozostanie swobodny. Dzięki temu ten nie sparowany elektron może łatwo przejść do pasma przewodnictwa. Wymaga to energii około 0.05 eV, a to oznacza, że domieszkowy atom arsenu kreuje dodatkowy poziom domieszkowy, leżący blisko dna pasma przewodnictwa (rys.b). Funkcja falowa, odpowiadająca temu poziomowi też szybko znika z odległością od atomu arsenu. Domieszki, które "dostarczają" elektrony do pasma przewodnictwa nazywają *donorami*. Poziomy tych atomów nazywamy *poziomami donorowymi*. Będziemy oznaczali odległość poziomu donorowego od dna pasma przewodnictwa przez ΔE_d (rys.b).

Półprzewodniki, w których dominuje dziurowy mechanizm przewodnictwa nazywamy *półprzewodnikiem typu p* (od angl. słowa "positive"). Półprzewodniki, w których dominuje elektronowy mechanizm przewodnictwa nazywamy *półprzewodnikiem typu n* (od angl. słowa "negative"). Niżej omówimy krótko niektóre zastosowania półprzewodników.

Złącze p - n

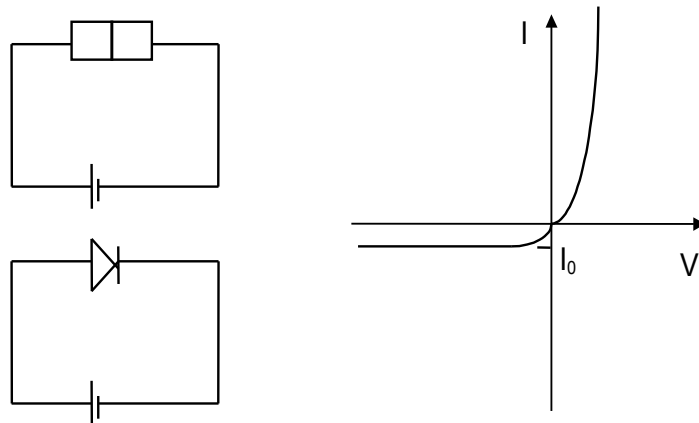
Jeżeli półprzewodnik typu *n* i półprzewodnik typu *p* zostaną ze sobą zetknięte to część elektronów z obszaru typu *n* będzie przepływała do obszaru typu *p*, a dziury będą przepływały z obszaru typu *p* do obszaru typu *n*. W wyniku takiego przepływu elektronów i dziur obszar *p*

naładuje się ujemnie (dodatkowymi elektronami z obszaru n) a obszar typu n dodatnio. Powstaje kontaktowa różnica potencjałów pokazana na rysunku poniżej.



Kontaktowa różnica potencjałów dla złącza $p-n$

Jeżeli do takiego złącza $p-n$ przyłożymy zewnętrzny potencjał to wielkość prądu płynącego przez złącze zależy od kierunku i wartości tego napięcia tak jak pokazano na wykresie niżej.



Dioda $p-n$

Dla dodatniego napięcia prąd jest zazwyczaj wielokrotnie większy od I_0 podczas gdy dla ujemnego napięcia (napięcie zaporowe) maksymalna wartość prądu wynosi I_0 . To urządzenie jest nazywane *diodą p - n*. Jednym z jego zastosowań są detektory radioodbiorników o modulacji amplitudowej.

Baterie słoneczne

Jeżeli oświetlimy obszar przejściowy złącza *p - n* to elektrony z pasma walencyjnego zostaną wzbudzone do pasma przewodnictwa (tak samo jak energią cieplną). Każdy pochłonięty foton kreuje parę elektron - dziura. Powstałe dziury są wciągane do obszaru *p*, a elektrony do obszaru *n*. Jeżeli mamy zamknięty obwód to płynie w nim prąd. W ten sposób można zamienić światło bezpośrednio na energię elektryczną.

Fotodiody

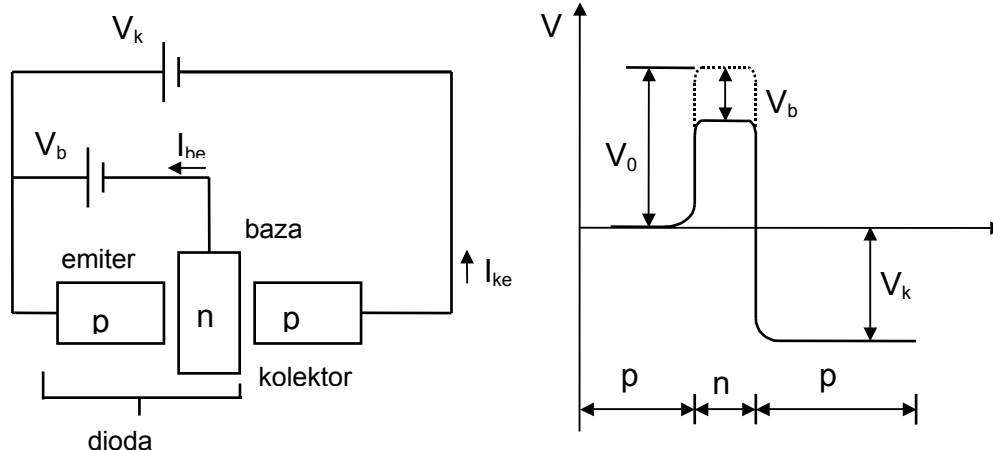
Gdy do baterii słonecznej przyłożymy napięcie zaporowe to prąd I_0 wzrośnie wielokrotnie dzięki dodatkowym nośnikom wytworzonym przez padające światło. Fotoprąd jest proporcjonalny do szybkości padania fotonów. Urządzenie jest bardzo czułe i znalazło zastosowanie np. jako detektor zmian natężenia światła.

Diody świecące

Diody świecące są zasilane napięciem w kierunku przewodzenia na tyle dużym, że przyspieszane elektrony w trakcie zderzeń wytwarzają pary elektron - dziura. Tym procesom tworzenia par elektron - dziura towarzyszą procesy odwrotne (tzw. rekombinacja), w których elektrony mogą ponownie obsadzić dziurę. Każdemu aktowi rekombinacji towarzyszy emisja fotonu o energii $h\nu \cong E_{przer}$ gdzie E_{przer} jest odległością energetyczną dna pasma przewodnictwa od wierzchołka pasma walencyjnego (tzw. przerwy energetycznej). Tak więc częstotliwość (barwa) emitowanego światła zależy od przerwy energetycznej, która jest charakterystyczna dla danego materiału półprzewodnikowego.

Tranzystor

Schemat tranzystora - złącza *p - n - p* jest pokazany na rysunku.



Tranzystor można sobie wyobrazić jak diodę $p-n$, do której dołączono dodatkowy obszar p (kolektor). Do „diody” jest przyłożone napięcie w kierunku przewodzenia więc płynie duży prąd (dziurowy) z emitera do bazy. Baza jest na tyle cienka, że większość dziur dyfunduje do kolektora, a tylko niewielka część (1%) wypływa z bazy (I_{be}). Pozostały prąd (99%) wypływa przez kolektor. Kolektor jest na bardziej ujemnym potencjale niż baza by dodatnie dziury łatwiej mogły do niego przechodzić. Stosunek prądu kolektora do prądu bazy nazywamy *współczynnikiem wzmocnienia prądu*:

$$\beta = \frac{I_{ke}}{I_{be}}$$

Dla typowego tranzystora $\beta = 100$ tzn. słaby prąd wejściowy bazy I_{be} może kontrolować 100 razy większy prąd wyjściowy kolektora I_{ke} . Np. I_{be} jest słabym sygnałem antenowym. Wówczas prąd I_{ke} jest takim samym przebiegiem ale o wartości 100 razy większej. Charakterystyki tranzystorów $n-p-n$ są takie same jak charakterystyki tranzystorów $p-n-p$.

Termistor

W miarę wzrostu temperatury obserwujemy szybki spadek oporu półprzewodników. Np. opór właściwy czystego krzemu zmniejsza się aż dwukrotnie przy wzroście temperatury od 0°C do 10°C . Dlatego czysty krzem może być stosowany w czułych miernikach temperatury. Taki przyrząd (wykonany z czystego półprzewodnika) jest nazywany *termistorem* i jest dobrym przyrządem do pomiaru temperatury.

Oprócz wymienionych wyżej zastosowań półprzewodników istnieje wiele innych urządzeń półprzewodnikowych. Z konieczności ograniczymy się tylko do wymienienia

najważniejszych: układy scalone dużej skali integracji; diody tunelowe;; tyrystory; tranzystory polowe; lasery półprzewodnikowe.

Własności magnetyczne ciał stałych

Ze zjawiskami magnetycznymi spotykamy się na co dzień. Najczęściej mamy do czynienia z *magnesami stałymi* ponieważ są one powszechnie wykorzystywane we wszelkich urządzeniach technicznych. Omówienie własności magnetycznych rozpoczniemy od przypomnienia tego o czym była mowa w Wykładzie 35. W atomie elektron posiada *magnetyczny moment dipolowy* $\vec{\mu}_l = \gamma_l \cdot \vec{l}$ związany z jego orbitalnym momentem pędu \vec{l} . Podobnie jak z orbitalnym momentem pędu elektronu również z jego spinem związany jest moment magnetyczny tzw. *spinowy moment magnetyczny* $\vec{\mu}_s = \gamma_s \cdot \vec{s}$. Własności magnetyczne ciał są określone przez zachowanie się tych elementarnych momentów (dipoli) magnetycznych w polu magnetycznym.

Przy opisie własności magnetycznych ciał posługujemy się pojęciem wektora *polaryzacji magnetycznej* J nazywanej też *namagnesowaniem* lub *magnetyzacją*. Wektor ten określa sumę wszystkich momentów magnetycznych, czyli wypadkowy moment magnetyczny jednostki objętości. Jeżeli próbkę zawierającą elementarne dipole magnetyczne umieścimy w jednorodnym polu magnetycznym o indukcji \vec{B}_0 to pole to dąży do ustawienia dipoli w kierunku pola i w efekcie powstaje w próbce wypadkowe pole o indukcji

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{B}_0 . \quad (39.1)$$

Z kursu elektryczność i magnetyzm wiemy, że *względna przenikalność magnetyczną ośrodka* μ jest związana z tak zwaną *podatnością magnetyczną* χ wzorem

$$\mu = 1 + \chi . \quad (39.2)$$

W zależności od wielkości i znaku podatności magnetycznej χ , dzielimy ciała na następujące trzy grupy:

- $\chi < 0$ - ciała *diamagnetyczne*;
- $\chi > 0$ - ciała *paramagnetyczne*;
- $\chi \gg 0$ - ciała *ferromagnetyczne*.

Diamagnetyzm

Diamagnetyzm jest związany ze zmianą orbitalnego momentu pędu elektronów wywołaną zewnętrznym polem magnetycznym. Oznacza to, że diamagnetyzm występuje w *każdym materiale* umieszczonym w polu magnetycznym (w każdym materiale są elektrony). Jednak doświadczalnie jest on obserwowany tylko w ciałach, w których momenty magnetyczne elektronów wchodzących w skład danego atomu znoszą się wzajemnie (kompensują) tak, że moment magnetyczny atomu jest równy zero. W innym przypadku efekt ten jest maskowany przez wypadkowy moment magnetyczny atomów. Diamagnetykami są na przykład te ciała, których atomy lub jony posiadają wypełnione powłoki elektronowe.

Jeżeli atom diamagnetyczny umieścimy w zewnętrznym polu magnetycznym to na elektrony działa siła magnetyczna Lorentza $\vec{F} = e \cdot [\vec{v} \times \vec{B}_0]$, która powoduje zmianę siły dośrodkowej działającej na elektron i zmienia prędkość kątową elektronów. Zmiana ta zależy od kierunku ruchu elektronu względem pola \vec{B}_0 i dlatego nie jest jednakowa dla wszystkich elektronów. Oznacza to, że momenty magnetyczne elektronów przestały się kompensować. A zatem można wykazać, że we zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B}_0 zostaje *indukowany* moment magnetyczny, o kierunku *przeciwnym* do \vec{B}_0 . W efekcie próbka diamagnetyczna jest *odpychana* od bieguna silnego magnesu, a jej podatność magnetyczna χ jest ujemna.

Paramagnetyzm

Paramagnetykami są ciała, których atomy posiadają nawet w zerowym polu magnetycznym zewnętrznym niezerowy wypadkowy moment magnetyczny. Przykładem mogą być atomy o nieparzystej liczbie elektronów, w których wypadkowy spin elektronów będzie zawsze większy od zera. Podatność paramagnetyków ma wartość nieznacznie większą od zera. W zewnętrznym polu magnetycznym atomowe dipole magnetyczne dążą do ustawienia równoległego do kierunku pola. Jednak ten proces jest silnie zakłócany przez energię drgań termicznych (energię cieplną) tak, że efektywny moment magnetyczny jest dużo mniejszy od maksymalnego, możliwego do uzyskania. Te ruchy cieplne są odpowiedzialne za to, że po usunięciu pola magnetycznego znika namagnesowanie i momenty dipolowe paramagnetyka są całkowicie nieuporządkowane.

Dla paramagnetyków (nie zawierających elektronów swobodnych) podatność magnetyczna zależy od temperatury zgodnie z *prawem Curie*

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (39.3)$$

gdzie stała C jest charakterystyką substancji i nazywa się *stałą Curie*.

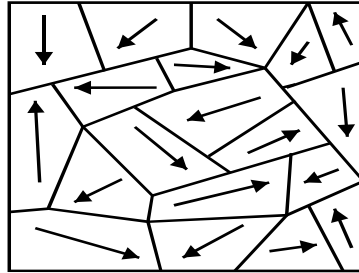
Ferromagnetyzm

Istnieją pierwiastki takie jak Fe, Co, Ni oraz wiele różnych stopów, w których obserwujemy uporządkowanie magnetyczne pomimo, przeciwdziałających temu, ruchów termicznych atomów. Substancje te zwane ferromagnetykami charakteryzują się dużą podatnością, przy czym wielkość namagnesowania zależy zarówno od pola magnesującego jak i od tego czy były one magnesowane wcześniej. Jest to związane z silnym *oddziaływaniem wymiennym* jakie występuje pomiędzy spinowymi momentami magnetycznymi atomów. *Ferromagnetyzm jest więc własnością kryształów, a nie pojedynczych atomów.* Poszczególne atomy (tak jak w paramagnetyku) posiadają momenty magnetyczne, które podczas krystalizacji, w wyniku oddziaływania wymiennego, ustawiają się równoległe do siebie w dużych obszarach kryształu zwanych *domenami*. Każda domena jest więc całkowicie magnetycznie uporządkowana. Natomiast kierunki momentów magnetycznych poszczególnych domen są różne i próbka jako całość może nie mieć wypadkowego namagnesowania. Na rysunku poniżej po lewej stronie pokazano fragment nienamagnesowanego ferromagnetyka.

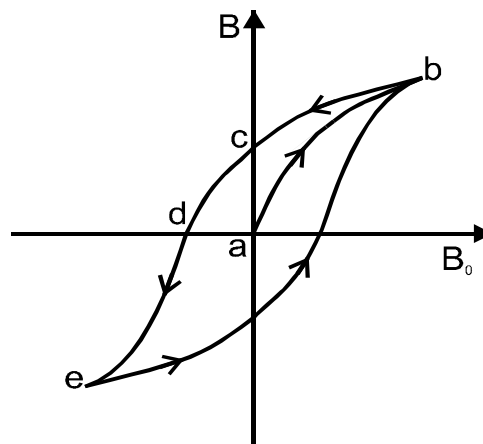
Jeżeli taki materiał ferromagnetyczny umieścimy w zewnętrznym polu magnetycznym zaobserwujemy, że próbka uzyskuje duże namagnesowanie w relatywnie niskim polu magnetycznym. Dzieje się tak dlatego, że momenty magnetyczne atomów wewnątrz domen dążą do ustawienia się zgodnie z polem oraz, że przesuują się ściany domen: domeny zorientowane zgodnie z polem rosną kosztem domen o innej orientacji. Ten proces nie jest całkowicie odwracalny. Po usunięciu pola granice domen nie wracają do położenia początkowych i materiał pozostaje *namagnesowany trwale*. Zjawisko to nazywamy *histerezą magnetyczną*. Na rysunku, poniżej pokazana jest krzywa (*ab*) namagnesowania ferromagnetyka (początkowo nienamagnesowanego) i towarzysząca jej pętla histerezy (*bcdeb*).

Nienamagnesowany (punkt *a*) materiał ferromagnetyczny magnesujemy zewnętrznym polem magnetycznym \vec{B}_0 aż do wartości odpowiadającej punktowi *b*. Następnie zmniejszamy pole magnesujące do zera. Namagnesowanie materiału maleje ale nie znika całkowicie (punkt

c); materiał został *namagnesowany trwale*. Namagnesowanie w punkcie *c* nosi nazwę *pozostałości magnetycznej*.



Linie na rysunku pokazują granice domen, a strzałki oznaczają kierunek momentu magnetycznego w domenie.



Następnie, ponownie zwiększamy pole magnesujące ale w kierunku przeciwnym do namagnesowania. Trwałe namagnesowanie ferromagnetyka zostaje usunięte dopiero po osiągnięciu wartości pola magnetycznego nazywanego *polem koercji* (punkt *d*). Dalsze zwiększanie pola magnesującego pozwala ponownie namagnesować materiał ale w nowym kierunku (punkt *e*). Możemy teraz powtórzyć postępowanie opisane powyżej i w efekcie powrócić do punktu *b*. Krzywa (*bcdeb*) nosi nazwę pętli histerezy.

Pozostałość magnetyczna i pole koercji są parametrami, które decydują o przydatności danego materiału jako magnesu trwałego. Duża pozostałość magnetyczna gwarantuje, że będziemy mieli silny magnes, a duże pole koercji, że będzie on trwały (nie zostanie łatwo rozmagnesowany). Materiałami, które posiadają najlepsze wartości tych parametrów są obecnie SmCo_5 i $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

O przydatności ferromagnetyka jako magnesu trwałego decyduje również zależność jego podatności od temperatury bo powyżej pewnej charakterystycznej temperatury T_C ferromagnetyk staje się paramagnetykiem. Temperaturę T_C nazywamy *temperaturą Curie*. Z punktu widzenia zastosowań istotne jest aby materiał ferromagnetyczny miał możliwie wysoką temperaturę przejścia w stan paramagnetyczny.