

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра общей физики

Л.В. ШАШКОВА, В.К. ШАШКОВА

НЕСОВЕРШЕНСТВА В КРИСТАЛЛАХ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ ПО КУРСУ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве методических указаний для студентов.

Оренбург 2007

УДК 539.21(07)

ББК 22.37я 7

Ш 32

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор Н.А. Манаков, доктор физико-математических наук, доцент Р.Б. Моргунов.

Шашкова,

Ш 32

Несовершенства в кристаллах: методические указания к практическим занятиям по курсу физика твердого тела / Л.В. Шашкова, В.К. Шашкова – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2007. – 28 с.

Методические указания предназначены студентам технических, физических и других специальностей для теоретического изучения и практического выполнения задач по теме «Несовершенства в кристаллах» курса физики твердого тела.

ББК 22.37я 7

©Шашкова Л.В.,
Шашкова В.К., 2007
©ГОУ ОГУ, 2007

Содержание

1	Несовершенства в кристаллах	4
1.1	Общие замечания.....	4
1.2	Тепловые колебания.....	5
1.3	Тепловая энергия твердых тел.....	8
1.4	Теплоемкость твердых тел (классическая модель).....	11
1.5	Флуктуации энергии.....	14
1.6	Смещенные атомы.....	17
1.7	Вакансии и атомы внедрения.....	18
1.8	Контрольные вопросы к разделу 1.....	23
2	Задачи для самостоятельного решения.....	26
	Список использованных источников.....	28

1 Несовершенства в кристаллах

1.1 Общие замечания

Теория математически идеальных кристаллов, рассмотренных выше, чрезвычайно полезна. Она позволяет объяснить многие свойства кристаллической решетки — плотность, диэлектрическую проницаемость, удельную теплоемкость, упругие свойства. Все эти свойства называются **объемными**, или **структурно-нечувствительными**. Однако все реальные кристаллические тела неидеальны: в них всегда в огромном количестве существуют нарушения структуры, называемые **несовершенствами** (или **дефектами**). Таким образом, любое отклонение от периодической структуры кристалла называется **дефектом**. Перечисленные выше свойства лишь в слабой степени зависят от этих несовершенств. Однако дефекты структуры оказывают сильное влияние на многие другие свойства кристалла — прочность, электропроводность, гистерезисные потери в ферромагнитных металлах. Свойства, которые сильно зависят от степени совершенства кристалла, называются **структурно-чувствительными**.

Первым видом отклонений от идеальной структуры являются рассмотренные в этом разделе **тепловые колебания** в твердых телах. Изложение делится на две части: описание атомных колебаний с помощью модели из шаров и пружин и более общий анализ тепловой энергии твердых тел. Последний очень важен, так как он позволяет определить локальные флуктуации энергии, приводящие к образованию точечных дефектов.

В дальнейшем кристаллографические **точечные дефекты** рассматриваются как естественное следствие флуктуации энергии. К обычным точечным дефектам относятся химически инородные **примеси**, **вакансии** (т. е. узлы кристаллической решетки, в которых нет атомов) и **атомы внедрения** (лишние атомы, не находящиеся в узлах решетки). Точечные дефекты являются весьма локализованными и характеризуются тем, что искажения решетки сосредоточены в окрестности одного узла, в отличие от линейных и плоских дефектов. Кратко обсуждаются и более крупные кристаллографические дефекты — линейные и поверхностные. Подробно линейные дефекты рассматриваются во второй главе.

В заключение приводим сводку кристаллографических дефектов:

1. Тепловые колебания.
2. Точечные дефекты:
 - а) вакансии;
 - б) атомы внедрения;
 - в) изолированные включения примеси.
3. Линейные дефекты — дислокации.
4. Поверхностные дефекты:
 - а) наружная поверхность твердого тела;
 - б) внутренние поверхности: границы зерен и другие внутренние границы.

1.2 Тепловые колебания

В идеальной решетке атомы должны занимать именно те места, на которых они закреплены. Однако ни один кристалл не является абсолютно жестким, поскольку его можно деформировать силами конечной величины. Следовательно, затратив конечную работу, можно сместить атомы с их мест в идеальной решетке. В действительности силы, удерживающие атомы в узлах решетки, очень малы, поэтому достаточно уже тепловой энергии самих атомов, чтобы заставить их переместиться из равновесного положения на заметные расстояния. Сделав соответствующие упрощающие допущения, легко рассчитать величину этого теплового колебания (при обычных температурах оно составляет 5—10% межатомного расстояния). Более того, с достаточной для элементарных рассуждений точностью можно рассмотреть и некоторые внешние проявления этих колебаний, например теплоемкость, диффузию и электрическое сопротивление.

К исходной идее о колебаниях атомов твердого тела можно прийти путем анализа природы межатомных сил. Равновесные положения атомов определяются из условия равенства сил притяжения и отталкивания. При равновесии потенциальная энергия твердого тела должна быть *минимальна*. На рисунке 1.1 показана зависимость потенциальной энергии атома от расстояния между атомами в решетке твердого тела. При больших межатомных расстояниях (т. е. при большом общем объеме, в котором находятся атомы) потенциальная энергия условно принимается равной *нулю*, поскольку в этих условиях атомы не

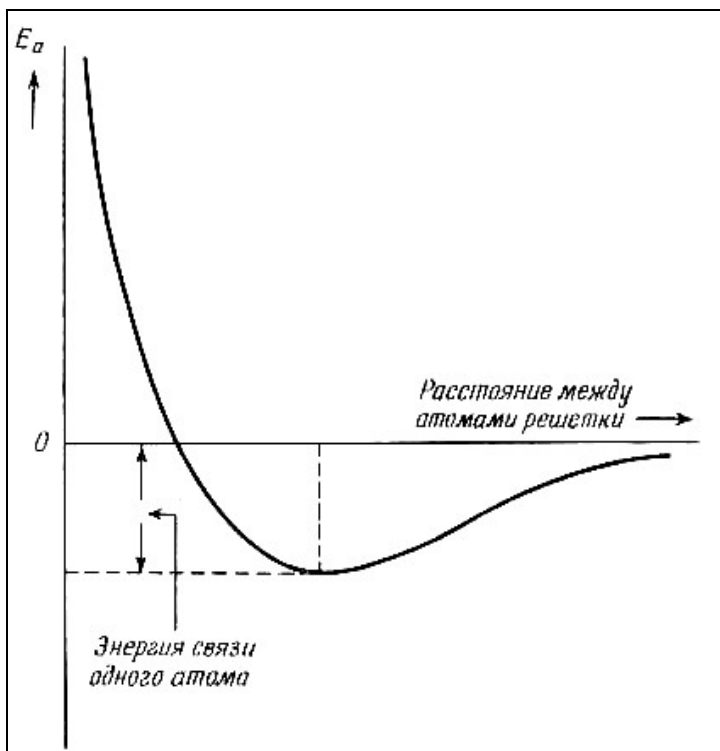


Рисунок 1.1

взаимодействуют друг с другом. По мере уменьшения расстояния между атомами потенциальная энергия уменьшается. Совершенно очевидно, что характер этой зависимости должен быть именно таким, поскольку твердые тела существуют и при отсутствии внешних сжимающих сил. Наконец, при некотором критическом расстоянии потенциальная энергия проходит через минимум и быстро возрастает при дальнейшем уменьшении расстояния между атомами. Это возрастание также вполне понятно, поскольку плотность твердых тел является конечной величиной.

Наиболее важный участок кривой находится вблизи точки минимума, где атом не испытывает действия какой-либо результирующей силы от взаимодействия со своими соседями. Пусть все атомы твердого тела, кроме одного, жестко закреплены на своих местах. Пусть этот единственный атом перемещается по отношению к своим сосе-

дям в направлении x (рисунок 1.2), где a — атом в положении равновесия; b — атом смещен на расстояние u в направлении x). В первом приближении принимается, что длина пружин вдоль направлений y и z не изменяется.

Тогда между соседними атомами возникнут направленные вдоль оси x неуравновешенные силы (они соответствуют растяжению и сжатию пружин). Кривая на рисунке 1.1 показывает изменение энергии атома с изменением расстояния между ним и всеми соседними атомами. Если же изменяется расстояние только по отношению к одному атому, то энергию $E_a(x)$ надо разделить на z , где z — число ближайших соседей. (Мы предполагаем, что можно пренебречь потенциальной энергией взаимодействия неближайших атомов.) Изменение энергии ΔE , связанное с изменением координаты атома от x_0 до x , равно

$$\Delta E = \frac{2}{z} \{E_a(x_0 - u) + E_a(x_0 + u) - 2E_a(x_0)\} \quad (1.1)$$

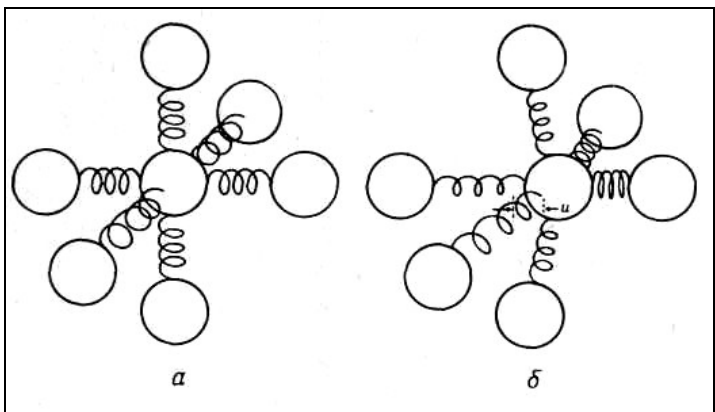


Рисунок 1.2

где $u = x - x_0$. Первый член этого уравнения характеризует энергию связи атома с правым соседом, второй — связь с левым соседом.

Коэффициент 2 обусловлен тем, что перемещение атома относительно его соседа вызывает равные изменения энергии у обоих атомов — смещенного и неподвижного.

Функцию $E_a(x)$ можно разложить в ряд Тейлора относительно ее минимума. Тогда общее изменение энергии атома и его соседей при малых смещениях составляет

$$\Delta E = \frac{4}{2z} \left(\frac{\partial^2 E_a}{\partial x^2} \right)_{x_0} (x - x_0)^2 = \frac{\alpha}{2} u^2 \quad (1.2)$$

где

$$u = x - x_0 \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{4}{z} \left(\frac{\partial^2 E_a}{\partial x^2} \right)_{x_0}$$

Исходя из закона изменения потенциальной энергии (1.2), можно рассматривать атом, закрепленный в определенном узле решетки, как *простой гармонический осциллятор*. Следовательно, вибрирующие атомы совершают гармонические колебания относительно своих положений равновесия.

Сила f , действующая на каждый атом, есть функция его смещения

$$f = - \frac{d(\Delta E)}{du} = -\alpha u \quad (1.3)$$

Тогда дифференциальное уравнение, описывающее это движение, можно записать как

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} = -\alpha u \quad (1.4)$$

где m — масса атома. Решение имеет вид

$$u = A_0 \cos \sqrt{\frac{\alpha}{m}} t \quad (1.5)$$

Следовательно, угловая частота колебаний атома ω определяется как

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$$

а частота (так называемая *эйнштейновская частота*) — как

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (1.6)$$

Поскольку массы атомов известны из экспериментальных измерений, можно рассчитать частоту колебаний, если известна постоянная α . К счастью, величину α можно оценить достаточно просто.

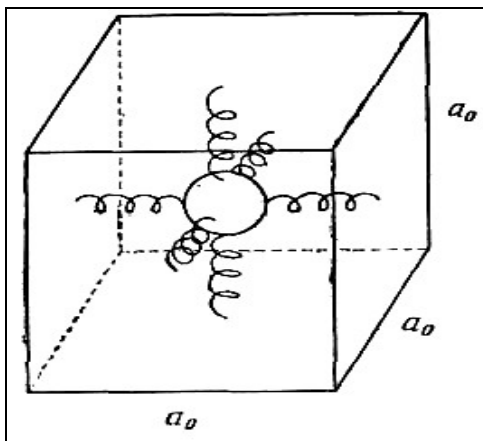


Рисунок 1.3

Допустим, что к элементарному кубу (рисунок 1.3) можно применить закон Гука. Растяжение Δa , которое возникает под действием силы F , приложенной к элементарному кубу, определяется из выражения

$$Y \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{F}{a_0^2} \quad (1.7)$$

Здесь a_0^2 — площадь грани куба с ребром a_0 . Тогда, F определяется как сила, необходимая для удлинения куба на расстояние, равное его ребру. Модуль Юнга Y имеет порядок 10^{11} н/м². Следовательно, величина α , приблизительно равна 25 н/м.

Теперь можно рассчитать частоты колебаний. У элементов, находящихся в середине периодической таблицы (например, у меди, железа, германия и т. д.), масса атома составляет около 10^{-25} кг. Поэтому в соответствии с предлагаемой моделью частота колебаний этих атомов составляет около $3 \cdot 10^{12}$ гц.

Более точная оценка \square дает значение, немного превышающее 25 н /м. Соответственно величина ν приближается к 10^{13} гц. Ниже будет показано, что амплитуда колебаний (при комнатной температуре) составляет несколько сотых ангстрема, т. е. несколько процентов от межатомного расстояния.

Описанная выше *модель атомных колебаний* пригодна для многих целей. Разумеется, допущение о неподвижности соседей данного атома в реальных кристаллах не оправдывается, так как они тоже перемещаются. При анализе всех возможных движений атомов и атомных групп было установлено, что существует множество других частот. Эти частоты начинаются примерно от значения ν , рассчитанного ранее, и понижаются вплоть до основной частоты акустических колебаний в твердом теле данных размеров. Известно, что низкочастотные колебания — это *звуковые волны*. Каждое отдельное механическое колебание данной частоты называется *фононом*. Смещение любого атома в кристалле определяется суммированием всех фононов, причем каждый фонон обладает и энергией (т. е. амплитудой колебаний), и частотой.

1.3 Тепловая энергия твердых тел

Наиболее важными способами *поглощения тепловой энергии* твердым телом являются:

- 1) увеличение интенсивности колебаний атомов;
- 2) увеличение энергии поступательного движения электронов (возбуждение);
- 3) увеличение вращательной энергии молекул.

Первый механизм присущ всем твердым телам, поскольку можно заставить двигаться атомы любого твердого тела. Этот механизм наиболее важен из всех трех. Только в узких температурных интервалах могут преобладать другие эффекты.

Общая энергия твердого тела складывается из двух слагаемых. Одним из них является тепловая энергия, другим — энергия, которой могут обладать твердые тела при абсолютном нуле температуры. Сумма этих величин называется *внутренней энергией E*. Эта энергия представляет собой точно определяемую величину, которая лишь в очень слабой степени зависит от малых концентраций кристаллических дефектов. Конечно, величина E зависит от температуры. Для многих твердых тел значения E измерены и их можно найти в соответствующих таблицах. Однако исторически наука развивалась так, что больше внимания уделялось производной внутренней энергии по температуре, которая является *теплоемкостью* при постоянном объеме

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (1.8)$$

Точный расчет теплоемкости твердого тела чрезвычайно сложен, поскольку для этого необходимо знать сумму кинетической и потенциальной

энергий каждого колеблющегося атома твердого тела. Мы не будем проводить такое вычисление, тем более что на практике обычно и не идут по этому пути. Вместо этого используют широкие допущения о характере колебаний атомов, тем самым значительно упрощая расчеты. Наиболее удачна в этом плане **теория Дебая**. На рисунке 1.4 сплошной линией представлена кривая, соответствующая уравнению, которое следует из теории Дебая; там же приведены экспериментальные значения теплоемкостей c_v для серебра и алюминия. Вполне очевидно хорошее соответствие теории с экспериментальными данными.

Некоторые температурные области, показанные на рисунке 1.4, представляют особый интерес. При абсолютном нуле теплоемкость равна нулю. При температурах несколько выше абсолютного нуля теплоемкость быстро возрастает — пропорционально T^3 . При высоких температурах теплоемкость становится почти постоянной и составляет около 6 кал/моль·К. Необходимо обратить внимание на то, что в данном случае используется шкала «приведенной» температуры, т. е. значение T делится на константу. Эта константа θ_D , называемая **дебаевской температурой**, имеет различную величину для каждого твердого тела. При $T = \theta_D$ теплоемкость уже составляет примерно 96% от ее окончательного значения. В таблице 1 приведены дебаевские температуры θ_D некоторых материалов.

Таблица 1.1

Металлы	$\theta_D, ^\circ\text{K}$	Полупроводники	$\theta_D, ^\circ\text{K}$
Hg	75	Sn (серое)	260
Pb	95	Ge	250-400
Na	160	Si	650
Au	170		
Sn	200		
Ag	230		
W	270	Изоляторы	
Cu	340	H	100
Fe	360	AgBr	150
Al	375	NaCl	280
Be	1200	Алмаз	1850

По определению величина θ_D связана с характеристической максимальной частотой колебаний атома ν_D соотношением

$$\theta_D = \frac{h\nu_D}{k} \quad (1.9)$$

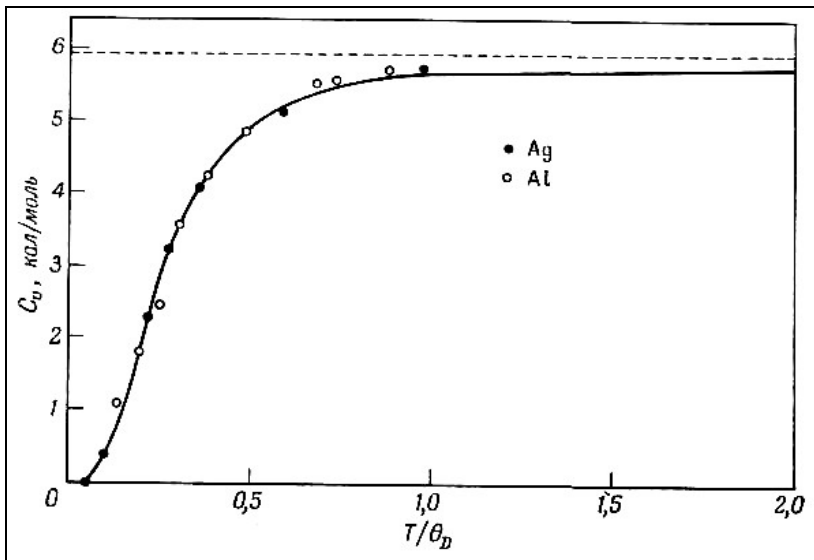


Рисунок 1.4

должна быть не зависящей от температуры константой порядка 6 кал/моль·К. Следовательно, расчеты согласовывались с экспериментами для области высоких температур, но вносили серьезную ошибку при низких температурах. Выход был найден Эйнштейном и Дебаем, которые применили для анализа колебаний атомов *квантовомеханические* представления. Дебаевская температура приблизительно соответствует границе между областью высоких температур, где осцилляторы подчиняются классическим законам, и областью низких температур,

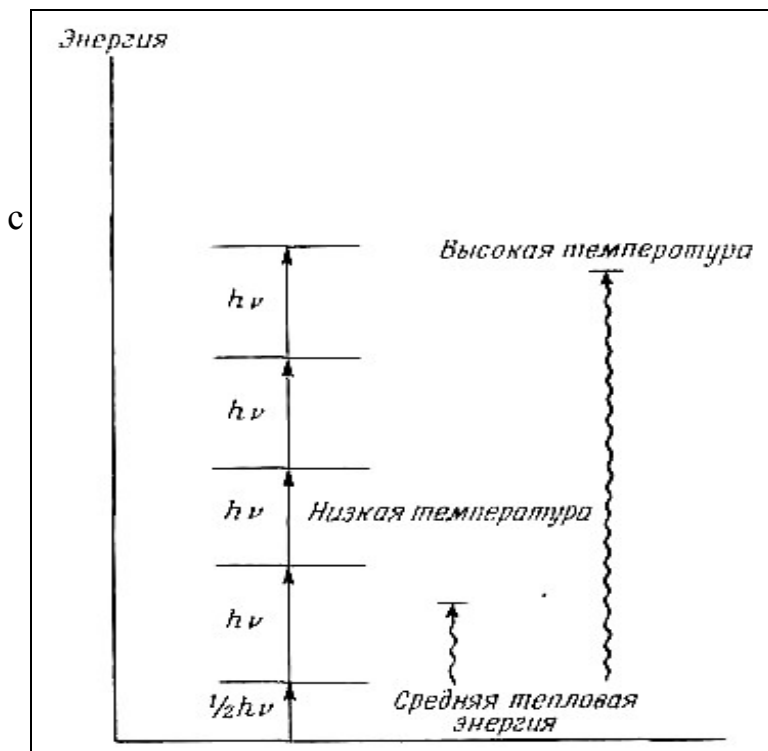


Рисунок 1.5

где h — постоянная Планка, а k — постоянная Больцмана. В нашем приближенном анализе в качестве параметра ν_D используется величина ν , рассчитанная по уравнению (1.6). Экспериментальные кривые теплоемкости типа представленной на рисунке 1.4 вызывали в начале нынешнего столетия большое недоумение. Расчеты, основанные на классической механике, приводили к тому, что величина C_v

должна быть не зависящей от температуры константой порядка 6 кал/моль·К. Следовательно, расчеты согласовывались с экспериментами для области высоких температур, но вносили серьезную ошибку при низких температурах.

Для детального объяснения квантовых эффектов нет протых путей. Однако значение этих эффектов можно наглядно продемонстрировать с помощью физических представлений. При низких температурах теплоемкость меньше, чем при высоких. Возбуждение колеблющихся атомов при *низких* температурах сравнительно затруднено. Это обусловлено тем, что колеблющиеся атомы не могут обладать любой произвольной энергией. Возможны только *дискретные*

уровни, отстоящие друг от друга на величину $h\nu$ (рисунок 1.5). На рисунке 1.5 представлено тепло-

вое возбуждение энергетических уровней осциллятора.

При *низких* температурах увеличение энергии осциллятора с частотой ν от одного уровня до следующего происходит редко, так как соседние уровни сильно удалены друг от друга по сравнению с имеющейся тепловой энергией. Например, для такого твердого тела, как медь, расстояния между уровнями составляют около 0,05 эВ. Поскольку такие переходы редки, возбуждаются лишь немногие осцилляторы. В результате и теплоемкость, и тепловая энергия малы.

При *высоких* температурах (выше $\frac{1}{b}$) расстояние между уровнями мало по сравнению с тепловой энергией kT . Поэтому дискретный характер уровней энергии имеет меньшее значение, и система приближается к классической модели.

1.4 Теплоемкость твердых тел (классическая модель)

Проведем более детальное обсуждение теплоемкости с классической точки зрения. Это поможет читателю получить более глубокие представления о колебаниях самих атомов.

Первый шаг состоит в определении теплоемкости осциллятора. Предположим, что общую теплоемкость всего твердого тела, состоящего из N атомов, можно поровну разделить между $3N$ осцилляторами (каждый атом принимается за три осциллятора, так как атом может перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях). Тогда задача сводится к тому, чтобы объяснить, почему теплоемкость одного осциллятора будет равна $3R/3N$ ($R \approx 2$ кал/моль·К). Чтобы решить эту задачу, мы сначала рассмотрим *теплоемкость идеального газа*, поскольку температурная шкала установлена именно для идеального газа. Если мы сможем установить связь между энергией атомов идеального газа и его температурой, мы тем самым сумеем выявить процессы, которые приводят к поглощению энергии твердым телом при повышении его температуры. Напишем *уравнение состояния идеального газа*, занимающего объем V при давлении P и температуре T :

$$PV = RT \quad (1.10)$$

Чтобы рассчитать теплоемкость, надо выразить давление газа в замкнутом объеме через его внутреннюю энергию и подставить затем это выражение в уравнение (1.8). Мы не будем подробно приводить все выкладки. Некоторые промежуточные стадии этого вывода оставлены в качестве задач для студентов.

Определим давление, которое оказывает газ на стенки сосуда. Пусть сосуд имеет форму куба и площадь каждой стенки равна 1 м^2 . Тогда сила F , действующая на стенку, равна P . Предположим, что в этом объеме находится N атомов газа. Будем также считать, что их движение беспорядочно, т. е. параллельно каждой координатной оси перемещается $N/3$ атомов. Пусть скорость всех атомов одинакова и равна v . Тогда все атомы обладают одинаковым им-

пульсом p . При каждом ударе атома о стенку ей передается импульс $2p$. По закону Ньютона сила равна dp/dt . Поэтому для всех N атомов можно написать

$$p = \frac{N}{3}mv^2 \quad (1.11)$$

где m — масса атома. [Подробный вывод уравнения (1.11) оставлен в виде задачи для студентов.]

Это выражение можно преобразовать так, чтобы в него вошла энергия. Кинетическая энергия E каждого атома равна $\frac{1}{2}mv^2$.

Поэтому уравнение (1.11) можно написать в виде

$$p = \frac{2}{3}NE \quad (1.12)$$

Подставив значение P в уравнение (1.10), окончательно получим

$$E_{\text{газ}} = \frac{3RT}{2N} \quad (1.13)$$

Если N — число Авогадро, то молярная теплоемкость C_v равна

$$C_v = \frac{3R}{2} \text{ кал/моль} \cdot \text{К} \quad (1.14)$$

или

$$C_v = \frac{3k}{2} \text{ кал/атом} \cdot \text{К}$$

Для идеального газа теплоемкость не зависит от температуры, а ее значение ($3 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$) хорошо согласуется с измерениями для **одноатомных** газов. Тепловая энергия, приходящаяся на каждую степень свободы атома относительно пространственных координат, равна $kT/2$.

Теперь задача заключается в выводе для **твердого тела** уравнения, аналогичного выражению (1.14). Очевидно, что для твердого тела такой вывод нельзя дублировать, так как атомы твердого тела не ударяются о стенку сосуда, и давление равно нулю. Может показаться, что уравнение (1.14) вообще неприменимо для любых твердых тел. Однако значение этого уравнения очень велико и не ограничивается тем особым случаем, для которого оно было выведено. На каждое нормальное колебание системы приходится тепловая энергия $kT/2$ (в предельном случае высоких температур).

Нетрудно определить, как происходит изменение энергии гармонического осциллятора. Колеблющийся атом обладает и кинетической, и потенциальной энергиями. Обе эти составляющие не постоянны; только их сумма, общая энергия E_T , является константой. В течение периода кинетическая энергия изменяет-

ся от нуля до E_T . Среднее значение кинетической энергии в действительности равно точно $E_T/2$; такое же среднее значение имеет и потенциальная энергия. Вспомним, что для газа в замкнутом объеме тепловая энергия атома, отнесенная к каждой координате его перемещения, составляет ровно $kT/2$. Вспомним также, что для газа вся тепловая энергия есть энергия кинетическая, а потенциальной энергией газ не обладает. Предположим, что для осциллятора средняя кинетическая энергия $E_T/2$ имеет величину $kT/2$. Тогда общая тепловая энергия каждого осциллятора равна kT , а суммарная тепловая энергия всего твердого тела, состоящего из N атомов, будет составлять

$$E_{\text{тв}} = 3NkT \quad (1.15)$$

Из этого выражения следует, что молярная теплоемкость твердых тел равна

$$C_{v,\text{тв}} = 3Nk \text{ кал/моль} \cdot \text{К} = 3R \text{ кал/моль} \cdot \text{К} \quad (1.16)$$

Для температур выше дебаевских это уравнение дает классическое значение $6 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$. Отметим, что это ровно вдвое больше значения теплоемкости $3R/2$ для идеального газа, поскольку осциллятор может накапливать тепло и в виде потенциальной энергии. К уравнению (1.15) можно прийти и другим путем, который рассматривался ранее. Этот вывод основан на том, что каждый способ поглощения энергии допускает накопление ее в количестве $kT/2$ на каждую степень свободы. Тепловая энергия линейного осциллятора складывается из двух слагаемых: величины $kT/2$, приходящейся на долю кинетической энергии, и величины $kT/2$ — вклада потенциальной энергии. Следовательно, тепловая энергия твердого тела, рассматриваемого как совокупность $3N$ осцилляторов, опять равна $3NkT$.

Необходимо подчеркнуть, что аргументы, приводящие к выводу уравнения (1.16), в принципе корректны, но использованные количественные соотношения далеко не всегда точно отражают реальное положение дел.

Зная, что тепловая энергия осциллятора имеет порядок kT (по доказанному выше), можно вычислить амплитуду колебаний атома. При максимальном смещении $x_{\text{макс}}$ энергия осциллятора становится целиком потенциальной. Поскольку эта энергия равна $\alpha \frac{x_{\text{макс}}^2}{2}$ (см. рисунок 1.1),

$$x_{\text{макс}} = \left(\frac{2E_T}{\alpha} \right)^{1/2}$$

Для атома, у которого коэффициент упругости «пружины» $\alpha \approx 25 \text{ н/м}$ (согласно оценке α , сделанной в параграфе 1.3.2 данного раздела), $x_{\text{макс}}$ при комнатной температуре имеет порядок $0,2 \text{ \AA}$. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными измерениями атомных смещений рентгеновскими

методами.

1.5 Флуктуации энергии

Из уравнений, приведенных в предыдущих разделах, видно, что тепловая энергия твердого тела возрастает от нуля (при абсолютном нуле температуры) до нескольких сотен калорий на моль при комнатной температуре. В среднем эта энергия имеет порядок kT в расчете на каждую составляющую колебаний атома (или около $0,025$ эВ на атом при комнатной температуре). На первый взгляд может показаться, что при повышенных температурах энергия будет распределена равномерно между всеми атомами, но на самом деле это не так. Для колебаний атомов характерны флуктуации энергии колебаний каждого данного атома. Напомним, что **флуктуации** (от английского слова fluctuation – колебания) – это незначительные, случайные отклонения физических величин от их средних значений.

Колебания атомов реального кристалла весьма сложны, но качественные особенности этого явления можно легко продемонстрировать на **модели из двух обычных маятников**. Пусть эти маятники имеют одинаковую длину (рисунки 1.6а), а их движение не демпфируется. Тогда, если оба маятника приведены в колебание с одинаковой амплитудой (следовательно, и с равной энергией), они будут неограниченно долго качаться с такой же энергией. Общая энергия маятников остается постоянной, и на долю любого из них всегда приходится половина общей энергии.

Однако картина резко меняется, если два маятника соединены друг с другом гибкой связью, и их колебания перестают быть независимыми. Для получения такой связи удобно закрепить маятники на качающейся подвеске, например, на нити (рисунок 1.6б).

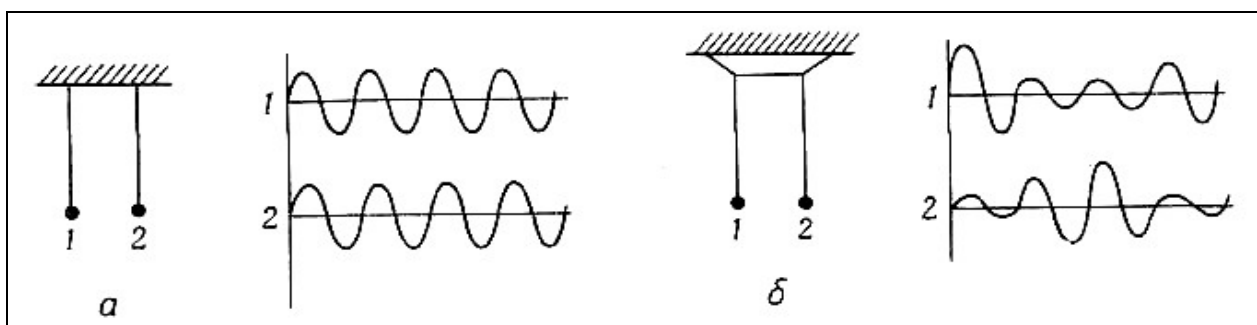


Рисунок 1.6

Пусть теперь маятники начали качаться с некоторой произвольной разностью фаз в исходный момент времени. Тогда их дальнейшие колебания не будут независимы, поскольку на движение каждого маятника через подвеску влияют колебания другого. Отклонения каждого маятника от положения равновесия изменяются со временем так, как это показано на рисунке 1.6б. Поскольку потенциальная энергия любого маятника пропорциональна квадрату амплитуды, колебательная энергия каждого маятника осциллирует как функция вре-

мени. Общая энергия всей системы неизменна (в отсутствие затуханий), а средняя энергия каждого маятника составляет ровно половину общей. Мгновенные значения энергии отдельного атома претерпевают относительно этой средней величины периодические флуктуации в пределах от нуля до удвоенной средней энергии. Поэтому в действительности в каждый данный момент времени маятники обладают средней энергией очень редко.

Колебания атомов в реальном кристалле гораздо сложнее, чем процессы в этом простом примере. Тем не менее, физические принципы одинаковы в обоих случаях. Точно так же колебания атома приводят к появлению сил, которые действуют на соседние атомы и влияют на их колебания. Эти силы взаимодействия между атомами выполняют в кристалле роль связи между двумя маятниками. Поэтому движение атомов в кристалле с качественной стороны должно быть таким же, как у маятников. Конечно, общая энергия кристалла остается неизменной, но с течением времени колебательная энергия отдельного атома испытывает беспорядочные флуктуации относительно средней энергии. Единственное очень важное различие между атомами в кристалле и связанными маятниками состоит в том, что в кристалле существует огромное множество колебательных систем. Поэтому вместо регулярных периодических изменений энергии атома (относительно ее среднего уровня) она испытывает из-за сложности системы хаотические флуктуации.

Если флуктуации энергии действительно хаотичны, то они подчиняются **законам теории вероятностей**. Таким образом, в любой данный момент времени в определенных малых участках кристалла должны происходить флуктуации различной величины. Совершенно очевидно, что большие отклонения от средней величины менее вероятны, чем малые отклонения (подобно тому, как при подбрасывании монеты длинная серия одинаковых приземлений менее вероятна, чем короткая). Вероятность появления флуктуации данного размера определяется **уравнением Больцмана**

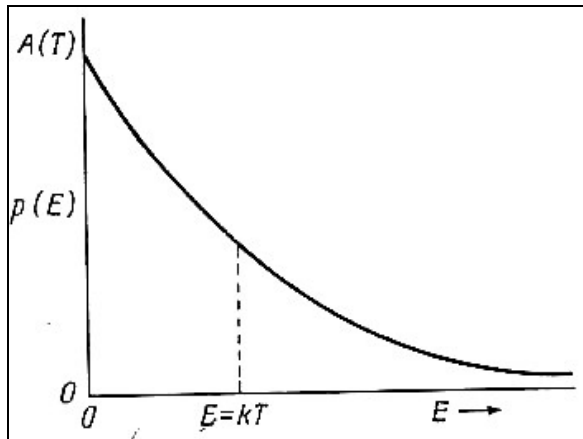
$$p(E) = A(T)e^{-E/kT} \quad (1.17)$$

Здесь $p(E)$ — вероятность пребывания атома в состоянии с энергией E ; k — постоянная Больцмана; T — температура; $A(T)$ — функция температуры и других физических параметров системы, подбираемая таким образом, чтобы интегральная вероятность существования атома в одном из состояний равнялась единице. $A(T)$ есть количественная характеристика всей системы. Для двух любых состояний системы с энергиями E_1 и E_2 относительная вероятность нахождения атома в этих состояниях равна

$$\frac{p(E_1)}{p(E_2)} = \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_2/kT}} \quad (1.18)$$

Очень важен диапазон флуктуаций, возможных при данной температуре. На рисунке 1.7 представлено больцмановское распределение вероятностей в зависимости от энергии состояний.

График уравнения (1.17) приведен на рисунке 1.7, причем за $E = 0$ принята энергия наименьшего состояния. При $E = kT$ значение $p(E)$ падает до 37%, а при $E = 3kT$ — до 5% от начального значения. Следовательно, флуктуации, превышающие несколько kT , происходят редко. Отметим, что вероятность



флуктуации данной величины растет с повышением температуры. По этой причине многие физические и химические процессы при высоких температурах протекают быстрее, чем при низких. Важными примерами такой закономерности являются диффузия в твердых телах и электропроводность в полупроводниках.

Уравнение (1.17) было введено для описания флуктуаций энергии данного атома,

происходящих с течением времени. Однако это уравнение можно истолковать несколько иным, хотя и равноценным путем. Твердое тело состоит из атомов. Колебательная энергия каждого из них испытывает флуктуации, происходящие

Рисунок 1.7

точно таким образом, как рассмотрено выше. Следовательно, уравнение (1.17) описывает также распределение атомов твердого тела по различным энер-

гетическим состояниям в любой момент времени. Атомы могут распределяться по уровням колебательной энергии множеством разнообразных способов (конечно, при условии постоянства общей энергии). В качестве меры количества способов, с помощью которых можно осуществить такое распределение, используется энтропия.

Энтропия (обозначается S) максимальна, когда максимально количество способов распределения энергии между атомными колебаниями (иными словами, при максимальной хаотичности). Через внутреннюю энергию E и энтропию S можно выразить важную термодинамическую функцию F — **свободную энергию** (по Гельмгольцу):

$$F = E - TS \tag{1.19}$$

где T — абсолютная температура. Свободная энергия используется при анализе механических систем, которые наиболее устойчивы в состояниях с минимальной внутренней энергией. Для систем с малой энтропией это приближение очень близко к реальному положению дел. Точное условие равновесия любых систем состоит в том, что должна быть **минимальна свободная энергия**.

1.6 Смещенные атомы

Тепловые колебания атомов твердого тела имеют большое значение, но они не приводят к серьезным нарушениям идеальной структуры кристалла. Каждый атом находится в среднем на своем собственном месте. Поэтому каждый атом окружен необходимым числом ближайших соседей, которые расположены на расстояниях, примерно соответствующих совершенной структуре. Невыполнение этих условий приводит к образованию некоторых дефектов решетки: либо у атомов неправильное количество ближайших соседей, либо нарушаются расстояния до ближайших соседей. Эти дефекты в зависимости от их геометрии можно разделить на три группы: точечные, линейные и поверхностные.

Точечные дефекты — это нарушения решетки в изолированных друг от друга точках решетки. Например, точечными дефектами являются вакансии, т. е. узлы решетки, в которых нет атомов (рисунок 1.8а). Точечными дефектами могут быть атомы внедрения, т. е. лишние атомы, поместившиеся в промежутках между атомами, расположенными в узлах решетки (рисунок 1.8б). Это могут быть примеси — инородные атомы, занимающие места в решетке (рисунок 1.8в). Отметим, что размеры этих дефектов примерно равны атомному диаметру.

К **линейным** дефектам относятся дислокации, имеющие заметную протяженность только в одном направлении. Такие дефекты оказывают большое влияние на механические свойства твердых тел. Подробное описание дислокаций будет дано в главе 2.

Поверхностные дефекты бывают двух типов: наружные и внутренние. Наружные дефекты точно соответствуют своему названию — это несовершенства, обусловленные тем, что поверхность твердого тела граничит с другой фазой. Твердые тела обладают **поверхностной энергией**; для металлов она имеет порядок 1 Дж/м^2 . Внутренние дефекты появляются в тех местах, где происходит переход от одной пространственной ориентации кристаллической решетки к другой. Относительная ориентация двух соседних кристаллических зерен может принимать бесконечное множество значений; соответственно существует бесконечное разнообразие границ между зернами. Большинство обычных твердых тел состоит из множества зерен, т. е. эти тела являются **полукристаллами**.

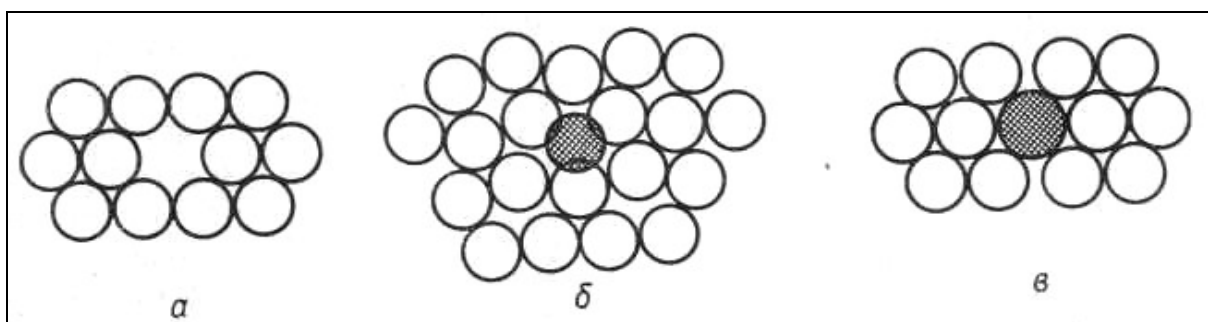


Рисунок 1.8

1.7 Вакансии и атомы внедрения

И вакансии, и атомы внедрения — это дефекты атомных размеров, и их нельзя увидеть в обычный микроскоп. На рисунке 1.9 приведена фотография Мюллера, полученная с помощью ионного проектора. Увеличение около 10^7

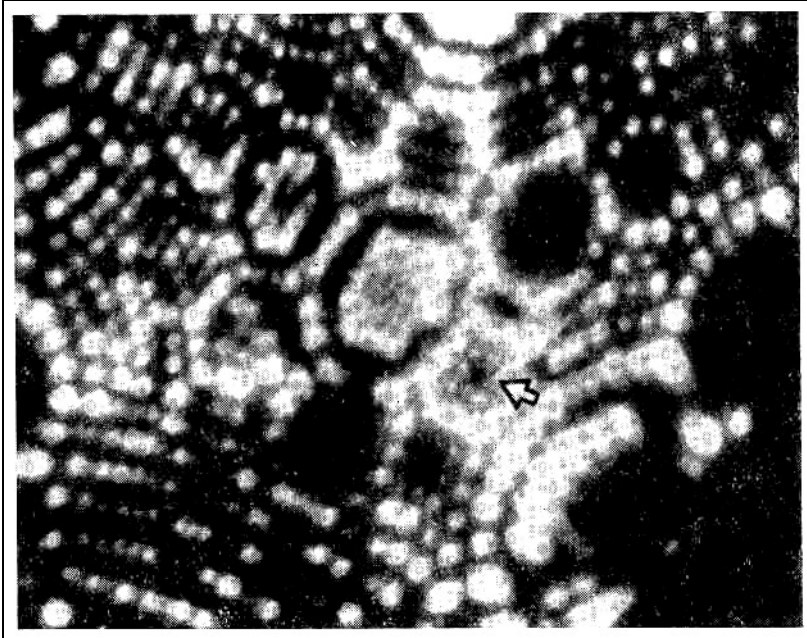


Рисунок 1.9

раз. Стрелкой показана вакансия в плоскости (202) на поверхности кристалла платины. Точечные дефекты играют существенную роль в некоторых наиболее важных процессах, происходящих в кристаллах. В связи с этим существует обширная литература по косвенным методам изучения свойств этих дефектов.

Сначала рассмотрим *вакансии*. Они имеются во всех кристаллах, как бы тща-

тельно последние ни выращивались. Под действием тепловых флуктуаций в реальном кристалле постоянно зарождаются и исчезают вакансии. Формально схему образования такого дефекта для двумерного кристалла можно проследить по рисунку 1.10. Внутренний атом может сорваться со своего узлового положения в решетке и перейти на поверхность. Для этого перехода необходима энергия. Вычислить точное значение этой энергии E_v очень трудно, а точное экспериментальное измерение возможно лишь при соблюдении особенной тщательности в проведении опытов. Поэтому количество энергии, потребляемой в этом процессе, известно только в немногих случаях. Для большинства кристаллов эта энергия имеет порядок 1 эВ на вакансию.

Хотя точное определение энергии образования вакансии действительно представляет трудную задачу, можно, тем не менее, понять физические причины происхождения основной части этой энергии. Предположим, что в двумерной решетке на рисунке 1.10 каждый атом взаимодействует только со своими соседями. Это взаимодействие мы называем *связью*. Такой подход является расширением теории реально существующей химической связи, хотя для твердых тел он недостаточно обоснован. Тем не менее, использование этих представлений мо-

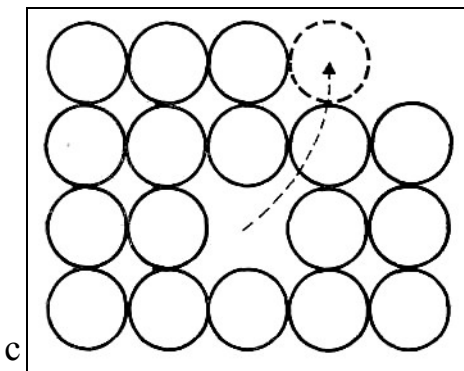


Рисунок 1.10

жет помочь в проведении простого расчета энергии образования вакансий.

Когда срывается со своего места внутренний атом, разрываются четыре связи, а когда он занимает место в углу на поверхности, восстанавливаются только две связи. Следовательно, работа, необходимая для образования вакансии, просто равна энергии двух связей. Аналогичные рассуждения для трехмерного кристалла приводят к несколько более высокому числу невозстановленных связей, скажем, от четырех до шести. Поскольку энергия химических связей по порядку величины равна $\frac{1}{2}$ эВ на связь, эта простая оценка дает для энергии образования вакансий значения приблизительно 2—3 эВ на вакансию. Эта величина несколько завышена, поскольку не были учтены некоторые факторы. Главным среди них является незначительное сближение атомов, окружающих вакансию; в результате энергия образования вакансии снижается примерно до 1 эВ (для обычных металлов). В двумерной модели энергия образования вакансий при отсутствии релаксаций равна энергии связи в расчете на атом. Этот вывод является общим принципом. Однако если релаксации имеют большое значение, энергия образования вакансий уменьшается примерно вдвое.

Детальный механизм образования вакансий в кристаллической решетке не таков, как это показано на рисунке 1.10. Атом, находящийся внутри кристалла, не может перескочить на поверхность так, как это предполагалось выше. Такой переход возможен только в том случае, если атом обладает огромной кинетической энергией, необходимой для прохождения через всю решетку. Тем не менее, если атомы в узлах кристаллической решетки располагают необходимой энергией в 1 эВ, вакансии будут образовываться. (Это предположение соответствует духу всех термодинамических расчетов, в которых исследуется только характер равновесия, а не способы, какими система приходит к равновесию.)

Расчеты тепловой энергии атомов в решетке показывают, что их средняя колебательная энергия при обычных температурах гораздо меньше 1 эВ. Следовательно, атом решетки приобретает энергию образования вакансии только в результате большой флуктуации, величина которой достигает или превышает значение E_v . Относительная вероятность пребывания атома в состоянии с энергией, превышающей энергию основного состояния на величину E_v , равна $\exp(-E_v/kT)$. Следовательно, и вероятность существования вакансии подчиняется той же закономерности. В кристалле, содержащем N атомных узлов, количество вакантных мест n_v равно

$$n_v = Ne^{-E_v/kT} \quad (1.20)$$

Атомы внедрения — это избыточные атомы, проникшие в решетку, но не занимающие ее узлов. Эти дефекты могут быть двух видов: 1) атомы внедрения такого же типа, как в узлах регулярной решетки; 2) атомы внедрения другого типа (примеси).

Дефекты этих двух видов могут существовать в любой решетке и даже сосуществовать в одной и той же решетке.

Распределение энергии между атомами твердого тела, как и между моле-

кулами газа и жидкости, является *весьма неравномерным*. При любой температуре в кристалле имеются атомы, энергия которых во много раз больше и во много раз меньше среднего значения, отвечающего закону равномерного распределения ее по степеням свободы. Атомы, обладающие в данный момент достаточно высокой энергией, могут не только удалиться на значительное расстояние от положений равновесия, но преодолеть потенциальный барьер, созданный соседними атомами, и перейти в новое окружение, в новую ячейку. Такие атомы приобретают способность как бы «испаряться» из своих узлов решетки и «конденсироваться» во внутренних ее полостях — в междоузлиях (рисунок 1.11а). Этот процесс сопровождается возникновением вакантного узла (*вакансии*) и атома в междоузлии (*дислоцированного атома*.) Такого рода дефекты решетки называются *дефектами по Френкелю*.

Расчет показывает, что равновесное количество внедрившихся атомов n_{Φ} при данной температуре определяется следующим соотношением:

$$n_{\Phi} = ANe^{-E_{\Phi}/kT}, \quad (1.21)$$

где E_{Φ} — энергия образования внедрения, по порядку величины равная единицам электронвольт; N — число узлов решетки в данном объеме; A — целое число (обычно близкое 1), характеризующее количество одинаковых междоузлий в расчете на один атом решетки.

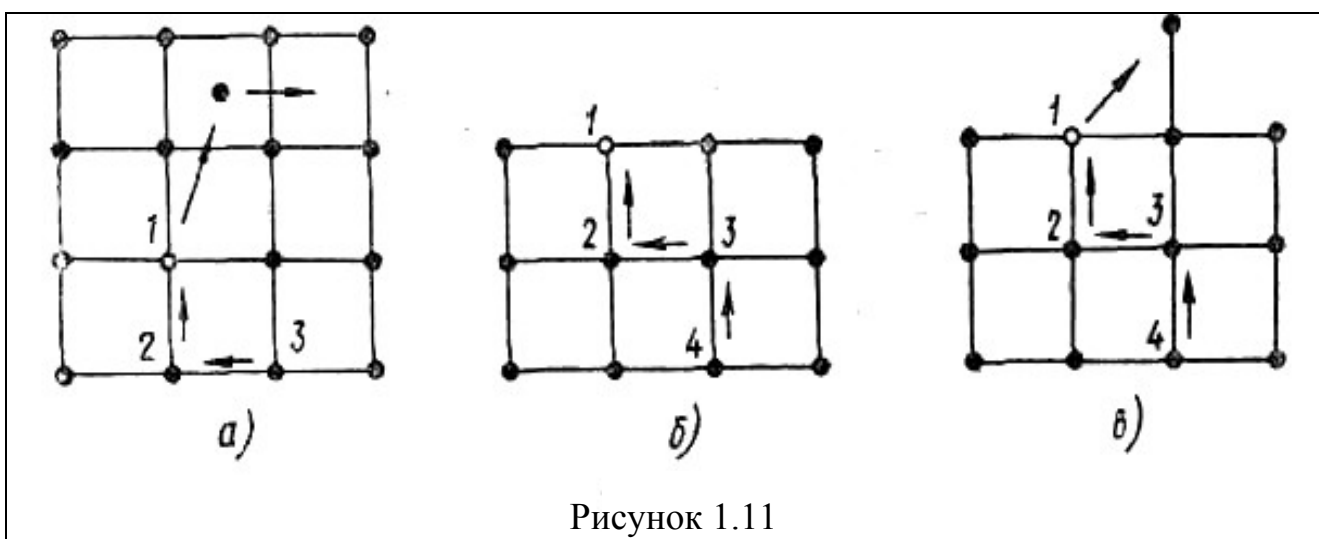


Рисунок 1.11

Помимо внутреннего испарения возможно полное или частичное испарение атомов с поверхности кристалла. При полном испарении атом покидает поверхность кристалла и переходит в пар (рисунок 1.11б). При частичном испарении атом переходит с поверхности в положение над поверхностью (рисунок 1.11в). В том и другом случаях в поверхностном слое кристалла образуется вакансия. При замещении вакансии глубжележащим атомом она втягивается внутрь кристалла и диффундирует по его объему. Этим вакансиям уже нельзя сопоставить дислоцированные атомы, так как их образование не сопровождается одновременным внедрением атомов в междоузлия. Такого рода ва-

кансии называют *дефектами по Шоттки*. Расчет показывает, что в кристалле, содержащем N узлов, равновесное количество вакансий $n_{ш}$ равно

$$n_{ш} = Ne^{-\frac{E_{ш}}{kT}}, \quad (1.22)$$

где $E_{ш}$ — энергия образования вакансии. Она несколько ниже E_v и для алюминия, например, составляет 0,75 эВ. Подставив это в (1.22) и положив $T = 300$ К, получим $n_{ш} \approx 10^{18} \text{ м}^{-3}$; при $T \approx 923$ К, т. е. при температуре, близкой точке плавления алюминия ($T_{пл} = 933$ К), $n_{ш} \approx 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Это значение характерно для всех металлов вблизи их точки плавления.

Энергия образования дефектов по Френкелю приблизительно равна сумме образования вакансии и внедрения.

Дефекты по Френкелю и по Шоттки оказывают большое влияние на многие процессы в кристаллах. Они являются центрами рассеяния носителей, понижающими их подвижность. Дефекты могут служить источником носителей, т. е. действовать подобно донорам и акцепторам (обычно дефекты проявляют акцепторное действие); могут оказывать сильное влияние на оптические, магнитные, механические и термодинамические свойства кристаллов, особенно на свойства тонких полупроводниковых пленок и мелкокристаллических образцов.

Примеси являются одним из наиболее важных и распространенных дефектов структуры реальных кристаллов. Современные способы очистки не позволяют получать абсолютно чистые материалы. Даже наиболее чистые из них содержат до $10^{-9}\%$ примесей, что соответствует содержанию 10^{17} атомов примеси в 1 м^3 вещества. Чтобы образно представить себе степень чистоты такого вещества, укажем, что она эквивалентна загрязнению примерно 10 т пшеницы одним зерном ячменя.

В зависимости от природы примесей они могут находиться в кристалле

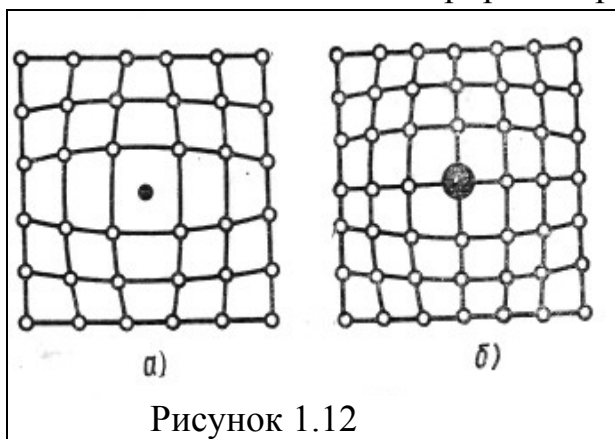


Рисунок 1.12

или в растворенном состоянии, или в виде более или менее крупных включений. Процесс растворения состоит в том, что примесные атомы внедряются в промежутки между атомами кристалла или замещают часть этих атомов, размещаясь в узлах решетки. В первом случае твердый раствор называют **раствором внедрения** (рисунок 1.12а), во втором случае — **раствором замещения** (рисунок 1.12б). Так как чужеродные атомы по своей физической природе и размерам отличаются от атомов основного кристалла, то их присутствие вызывает искажение решетки кристалла.

Поэтому при небольших размерах примесного атома энергия E_i должна быть мала. Небольшие атомы (водорода, углерода, кислорода и азота) должны, поэто-

му легко образовывать дефекты внедрения в решетках металлов. Этот вывод соответствует действительности: металлические кристаллы часто поглощают очень большое количество указанных примесей. Например, при подходящих условиях цирконий будет поглощать так много водорода, что атомы водорода займут почти все междоузлия решетки.

Примеси могут оказывать существенное влияние на химические, оптические, магнитные и механические свойства твердых тел. Они являются эффективными центрами рассеивания носителей тока, обуславливая электрическое сопротивление, не исчезающее при абсолютном нуле. В полупроводниковых кристаллах примеси создают новые энергетические уровни и приводят к появлению *примесной проводимости*. Как показывает расчет, совершенно чистый кремний должен иметь удельное сопротивление порядка 2000 Ом·м; содержание в нем активных примесей в количестве $10^{-9}\%$ снижает удельное сопротивление до единиц. Технически чистый германий долгое время считался металлом, так как его удельное сопротивление такого же порядка, что и у металлов. Только глубокая очистка, доведшая содержание примесей в германии до 10^{-7} — $10^{-8}\%$, «сделала» его типичным полупроводником.

Интересные данные получены по исследованию свойств *предельно чистых металлов*. Так, тщательно очищенное железо оказалось химически инертным и не подвергается коррозии даже в условиях тропической влажности; титан, хром, висмут, вольфрам, молибден, имевшие репутацию хрупких, оказались пластичными даже в условиях глубокого охлаждения; олово, очищенное до содержания примесей $\square 5 \cdot 10^{-6}\%$, настолько мягко, что изгибается под действием собственного веса, как тесто.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в области получения сверхчистых веществ, требования к дальнейшему повышению степени их очистки непрерывно растут и уже в ближайшем будущем потребуются материалы с содержанием примесей, не превышающим 10^{-10} — $10^{-12}\%$. Это относится, прежде всего, к материалам, используемым в установках по термоядерному синтезу, к материалам для микроэлектроники и для других отраслей промышленности. Такие материалы не только трудно получать, но и сохранять в них достигнутую степень чистоты, особенно если они перед применением должны проходить какую-либо обработку. Чтобы проиллюстрировать, насколько легко впасть в ошибку при работе с такими веществами, напомним об одном случае, рассказанном известным немецким физиком Гейзенбергом. При облучении мишени потоком нейтронов в масс-спектрометре было зарегистрировано появление ядер золота. Этот эффект исчез, когда экспериментатор снял с себя и убрал очки в золотой оправе.

Для улучшения свойств (механических, физических, химических и т. д.) твердых тел наряду с созданием бездефектным, сверхчистых кристаллов применяется другой способ, прямопротивоположный этому. Он состоит в максимальном искажении внутренней структуры кристалла введением в него примесей, выделением дисперсных фаз, сильным пластическим деформированием и т. д.

Как отмечалось выше, в кристалле в состоянии термодинамического

равновесия содержится конечное число вакансий и внедренных атомов. Кроме точечных дефектов, возникающих в результате тепловых флуктуаций, могут появляться точечные дефекты *иногo происхождения*. Один из методов получения избыточного (для данной температуры) количества точечных дефектов состоит в резком охлаждении от более высокой температуры (*закалке*).

Другой способ создания избыточных дефектов заключается в сильной *деформации* кристаллической решетки, например ковкой или прокатыванием. Хотя решетка по-прежнему сохраняет в основном свою кристаллическую природу, при такой обработке возникают многочисленные дефекты структуры.

Третий метод увеличения количества точечных дефектов состоит в *бомбардировке* твердого тела атомами или частицами с высокой энергией, например путем облучения в циклотроне или нейтронным облучением в ядерном реакторе. Быстрые частицы соударяются с атомами решетки и смещают их, образуя при этом дефекты по Френкелю. При этом количество дефектов зависит не от температуры (за исключением процесса отжига, в ходе которого происходит «залечивание» дефектов), а только от природы кристалла и от бомбардирующих частиц. С помощью такой бомбардировки могут достигаться заметные концентрации смещенных атомов, что приводит к значительному изменению свойств материалов.

1.8 Контрольные вопросы к разделу 1

- 1 Какие свойства кристаллической решетки называются объемными или структурно-чувствительными? Что называют несовершенствами или дефектами структуры? На какие свойства кристалла оказывают влияние дефекты структуры?
- 2 Какова величина тепловых колебаний атомов (при обычных температурах) необходимых для перемещения атомов из равновесного положения на заметные расстояния?
- 3 Изобразите графически зависимость потенциальной энергии атома от расстояния между атомами в решетке твердого тела. Опишите характер этой зависимости.
- 4 Чему равно изменение энергии ΔE , связанное с изменением координаты атома от x_0 до x ? Исходя из какого закона можно рассматривать атом, закрепленный в определенном узле решетки, как простой гармонический осциллятор?
- 5 Запишите выражение для силы f , действующей на каждый атом, а также дифференциальное уравнение, описывающее смещение атома. Какой вид имеет решение этого уравнения? Чему равна угловая частота колебаний атома? эйнштейновская частота?
- 6 Что представляет собой постоянная \square ? Как можно оценить величину \square ? Как можно рассчитать частоты колебаний? Чему равна амплитуда колебаний при комнатной температуре? Как называют низкочастотные колебания? Что называется фононом? Как определяется смещение атома в кристалле?

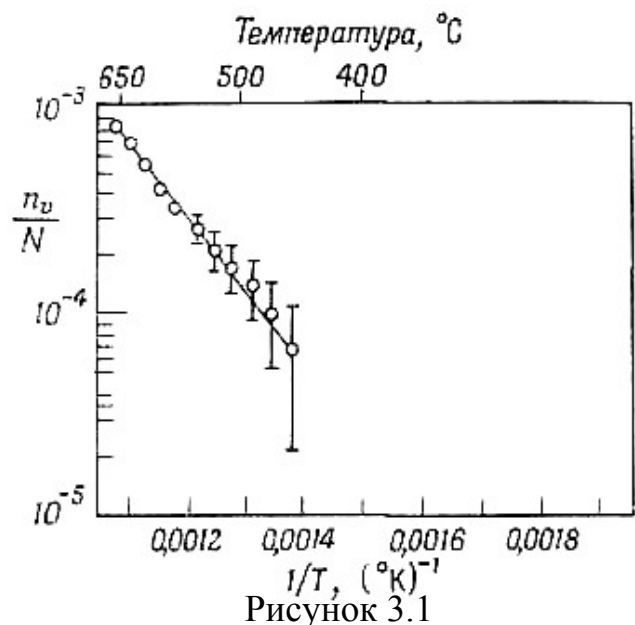
- 7 Назовите способы поглощения тепловой энергии твердым телом. Из каких складывается общая энергия твердого тела? Что называется внутренней энергией E ? теплоемкостью при постоянном объеме? От чего зависит величина E ?
- 8 Приведите графически кривую, соответствующую уравнению, которое следует из теории Дебая. Опишите температурные области, представляющие особый интерес: при абсолютном нуле; при температурах несколько выше абсолютного нуля; при высоких температурах.
- 9 Какую величину называют дебаевской температурой Θ_D ? Каким соотношением связана величина Θ_D с характеристической максимальной частотой колебаний атома ν_D ?
- 10 Кто из ученых применил для анализа колебаний атомов квантовомеханические представления? Какие законы действуют в области высоких температур? в области низких температур? Продемонстрируйте с помощью физических представлений значение квантовых эффектов.
- 11 Проведите детальное обсуждение теплоемкости с классической точки зрения: рассмотрите теплоемкость идеального газа, определите теплоемкость осциллятора, вычислите амплитуду колебаний атома.
- 12 Дайте определение флуктуации. На модели из двух обычных маятников рассмотрите колебания атомов реального кристалла.
- 13 Каким законам подчиняются колебания атомов, если флуктуации энергии хаотичны? Каким уравнением определяется вероятность появления флуктуации данного размера? Чему равна относительная вероятность нахождения атома в состояниях системы с энергиями E_1 и E_2 ?
- 14 Представьте графически больцмановское распределение вероятностей в зависимости от энергии состояний. По какой причине многие физические и химические процессы при высоких температурах протекают быстрее, чем при низких? Что описывает уравнение Больцмана?
- 15 Какая величина используется в качестве меры количества способов, с помощью которых можно осуществить распределение атомов по уровням колебательной энергии? В каком случае энтропия S максимальна?
- 16 Что такое свободная энергия (по Гельмгольцу)? В каких случаях используется понятие свободной энергии? В чем состоит условие равновесия любых систем?
- 17 Какие дефекты называют точечными? линейными? поверхностными? Приведите примеры перечисленных дефектов. Какой порядок имеет величина поверхностной энергии металлов? Какие тела являются поликристаллами?
- 18 Объясните схему образования вакансии для двумерного кристалла. Какой порядок имеет величина энергии образования вакансии? величина энергии химических связей? Каким соотношением определяется количество вакантных мест n_v в кристалле, содержащем N атомных узлов?
- 19 Что называют атомами внедрения? Какого рода дефекты решетки называются дефектами по Френкелю? дефектами по Шоттки? Приведите схему образования перечисленных дефектов.

- 20 Каким соотношением определяется равновесное количество внедрившихся атомов при данной температуре? равновесное количество вакансий? Какое влияние оказывают дефекты по Френкелю и по Шоттки на процессы в кристаллах? на свойства кристаллов?
- 21 Что называют примесями? В каком состоянии примеси могут находиться в кристалле? В каком случае твердый раствор называют раствором внедрения? раствором замещения? Какое влияние на свойства твердых тел могут оказывать примеси?
- 22 С какой целью в твердом теле искусственно создаются дефекты? Перечислите способы создания избыточных дефектов. Что такое закалка? Какие дефекты образуются при бомбардировке твердого тела атомами или частицами с высокой энергией?

2 Задачи для самостоятельного решения

- Классическая теория дает значение удельной теплоемкости $6 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$.
 - Используя это значение, рассчитать тепловую энергию одного моля металла при 300° К ;
 - Дебаевская температура для золота примерно равна 170° К . Используя полученные сведения о характере дебаевской кривой для теплоемкости, оценить действительное значение тепловой энергии одного моля золота при 300° К . Какова величина ошибки при расчете по классической теории?
- Вывести уравнение (1.32), используя предположения, изложенные в предыдущих параграфах.
- Из уравнения (1.30) следует, что величина \square пропорциональна ν_D (а, следовательно, приблизительно пропорциональна ν). В соответствии с уравнением (1.27) частота ν пропорциональна квадратному корню из силовой постоянной и обратно пропорциональна квадратному корню из массы атома. Следовательно, величина \square должна быть больше для легких жестких металлов и меньше для тяжелых металлов с небольшими модулями упругости. Всегда ли это справедливо? Привести примеры.
- Показать, что кинетическая энергия атома, совершающего простые гармонические колебания, в среднем (за один период) равна половине общей энергии.

5 На рисунке 3.1 представлен экспериментальный график зависимости доли вакантных узлов в алюминии от температуры. Параметр, пропорциональный логарифму количества вакансий (см. формулу 1.41), представлен как функция $(1/T)$. Энергия образования вакансий E_v пропорциональна наклону этой линии.



- По данным данного графика энергия образования вакансии в алюминии составляет $0,75 \text{ эВ}$. Сколько существует вакансий при комнатной температуре в состоянии термодинамического равновесия? При 550° С ?
 - Для образования дефекта внедрения в алюминии требуется около 3 эВ . Рассчитать отношение n_i/n_v при комнатной температуре и при 550° С .
- Экспериментально установлено, что при температуре плавления на каждую тысячу атомов алюминия приходится одна вакансия, а при комнатной температуре – только одна вакансия на 10^{12} атомов. Теперь предположим, что алюминиевый образец быстро охлажден от температуры, близкой к точке плавления, и все вакансии, имевшиеся при высокой температуре, сохрани-

лись при комнатной температуре. Количество вакансий при комнатной температуре превышает их равновесное количество, соответствующее комнатной температуре. Допустим, что вакансии «отжигаются» с течением времени, и в итоге достигается концентрация, равновесная при комнатной температуре. Если отжиг происходит адиабатически, будет ли нагреваться или охлаждаться твердое тело? Если будет, то насколько?

- 7 Образование или исчезновение вакансий в твердом теле вызывает изменение его плотности. Будет ли повышаться или уменьшаться плотность алюминия (задача б) в процессе отжига при комнатной температуре? Можно ли измерить это экспериментально?
- 8 Уравнение () можно вывести на том основании, что при равновесии свободная энергия системы должна быть минимальна. Пусть E_v – энергия, необходимая для замены атома в кристалле на вакансию. Тогда $n_v \cdot E_v$ есть увеличение внутренней энергии dE при образовании вакансий в количестве n_v . Увеличение энтропии при образовании n_v вакансий определяется следующим выражением:

$$dS = k \cdot \ln w ,$$

где w – количество различных способов, с помощью которых можно распределить n_v тождественных вакансий среди N узлов решетки. Поэтому при постоянной температуре изменение свободной энергии dF при добавлении в решетку n_v вакансий будет равно

$$dF = dE - T \cdot dS = n_v E_v - T \cdot k \cdot \ln w .$$

При равновесии $dF/dn_v = 0$.

а) Показать, что $w = N!/n_v!(N - n_v)!$.

б) Используя приближенную формулу Стирлинга, показать, что

$$k \cdot \ln w = k [N \cdot \ln N - n_v \cdot \ln n_v - (N - n_v) \cdot \ln(N - n_v)],$$

если $n_v \gg 1$, $N \gg 1$, $N - n_v \gg 1$, т. е. соблюдаются условия применимости приближения Стирлинга.

в) Написать dF и dF/dn_v в функции dE и dS .

г) Положив $\boxed{dF/dn_v = 0}$, показать, что при этом получается уравнение ():

$$\frac{n_0}{N} = e^{-E_v/kT} ,$$

если $N \gg \boxed{1}$, так что $(N - \boxed{1}) \approx N$.

- 9 Пусть энергия, требуемая для перемещения атома натрия из внутренней части кристалла на поверхность, равна 1 эВ. Вычислить концентрацию дефек-

тов по Шоттки при комнатной температуре (300° К).

Список использованных источников

- 1 Баррет Ч.С. Структура металлов [Текст]: [пер. с англ.]. В двух частях. Ч. 1 /Ч.С. Баррет, Т.Б. Масальский. – М.: Металлургия, 1984. – 352 с.: ил.
- 2 Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ [Текст]: учебное пособие /С.С. Горелик, Л.Н.Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.: ил.
- 3 Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу [Текст]: учебное пособие / Б.Я. Пинес. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1967. – 476 с.: ил.
- 4 Косолапов Г.Ф. Рентгенография [Текст]: учебное пособие /Г.Ф. Косолапов. – М.: Высшая школа, 1962. – 332 с.: ил.
- 5 Епифанов Г.И. Физика твердого тела [Текст]: учебное пособие /Г.И. Епифанов. – М.: Высшая школа, 1977. – 288 с.: ил.
- 6 Уэрт Ч. Физика твердого тела [Текст]: [пер. с англ.] /Ч.Уэрт, Р.Томпсон. – М.: Мир, 1984. –568с.: ил.
- 7 Киттель Ч. Введение в физику твердого тела [Текст]: [пер. с англ.] /Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. –792с.: ил.