

Podstawy krystalografii

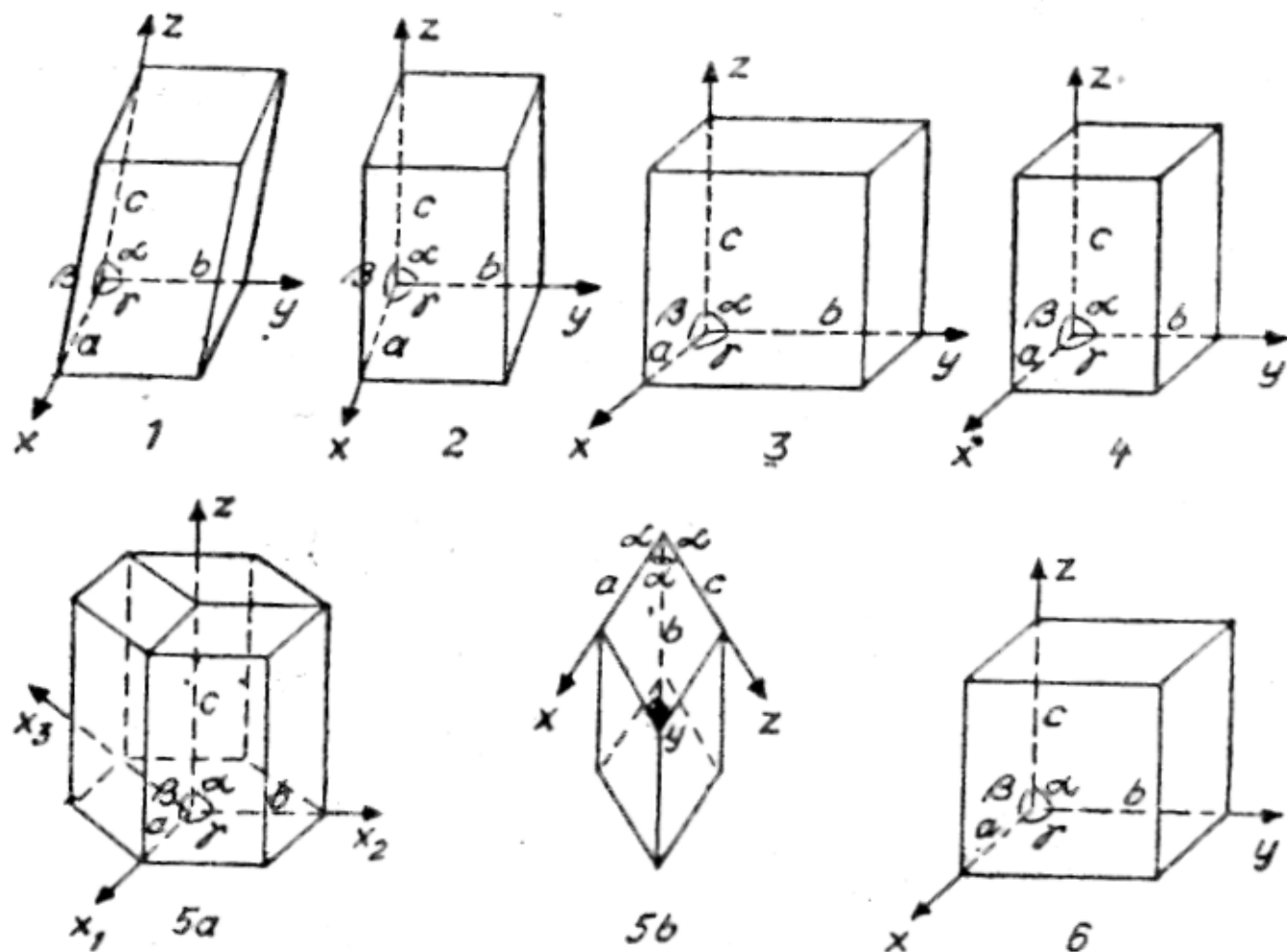
Kryształy

- Pojęcie kryształu znane było już w starożytności. Nazywano tak ciała o regularnych kształtach i gładkich ścianach. Już wtedy podejrzewano, że te cechy związane są ze szczególną ich budową.
- Kryształy mają wiele ciekawych cech. Najważniejszą z nich jest anizotropia, tzn. zależność właściwości optycznych, mechanicznych czy elektrycznych od kierunku.
- 1850 r. – A. Bravais dowodzi, że podstawowe elementy, z których zbudowane są kryształy mają postać równoległościanów; dziś wiemy, że te zbudowane są z atomów.

Układy krystalograficzne

UKŁADY KRYSTALOGRAFICZNE

Lp.	Układ krystalograficzny	parametry sieciowe kom. elem.
1	trójskośny	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2	jednoskośny	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
3	rombowy	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4	tetragonalny	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5	heksagonalny	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
6	regularny	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

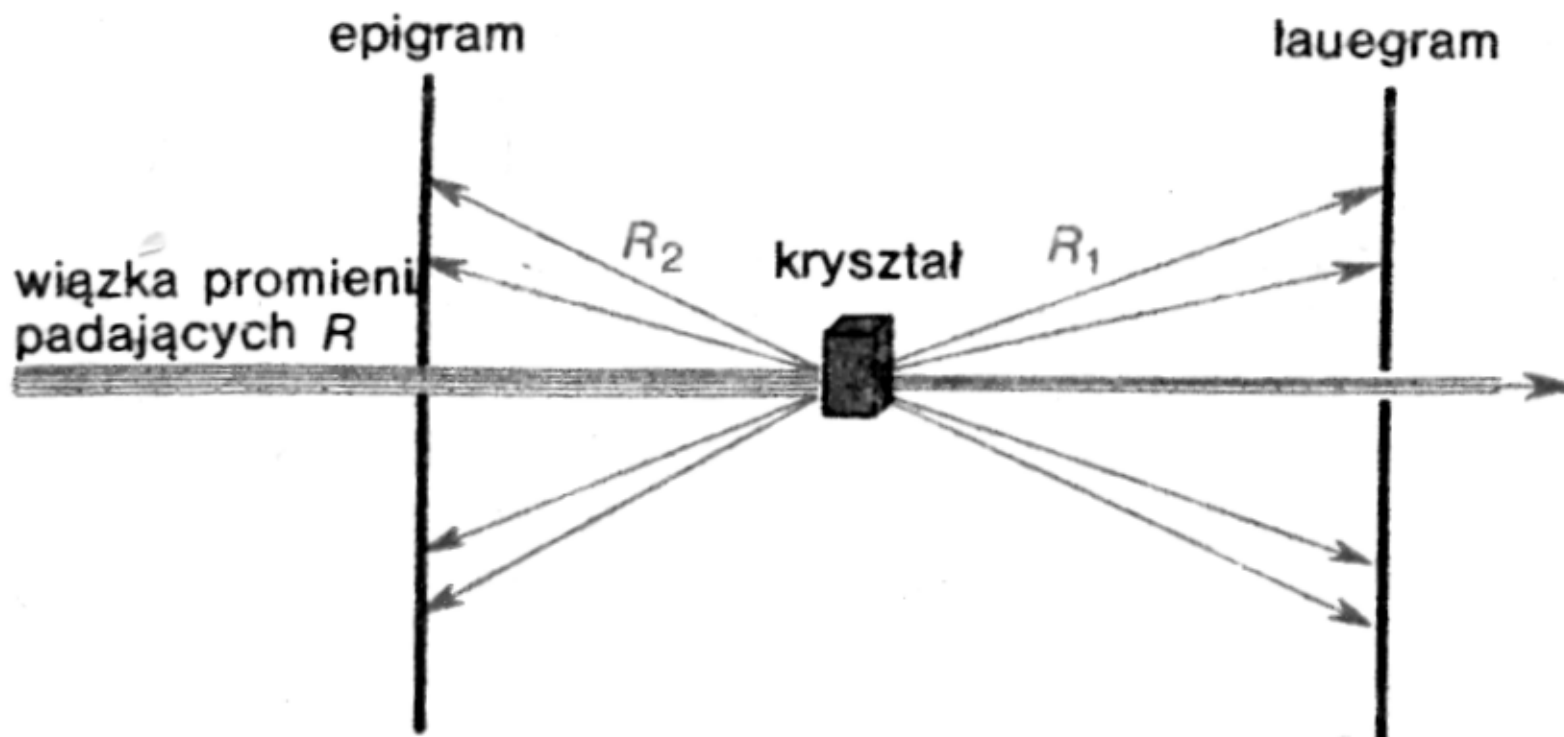


Układy współrzędnych i komórki elementarne w 6 układach krystalograficznych: 1 — trójskośnym, 2 — jednoskośnym, 3 — rombowym, 4 — tetragonalnym, 5 — heksagonalnym (a — komórka heksagonalna, b — komórka romboedryczna), 6 — regularnym

- Sieć rzeczywistych kryształów nie zupełnie odpowiada obrazowi teoretycznemu – występują liczne jej wady (defekty) takie jak dyslokacje, zanieczyszczenia itp.

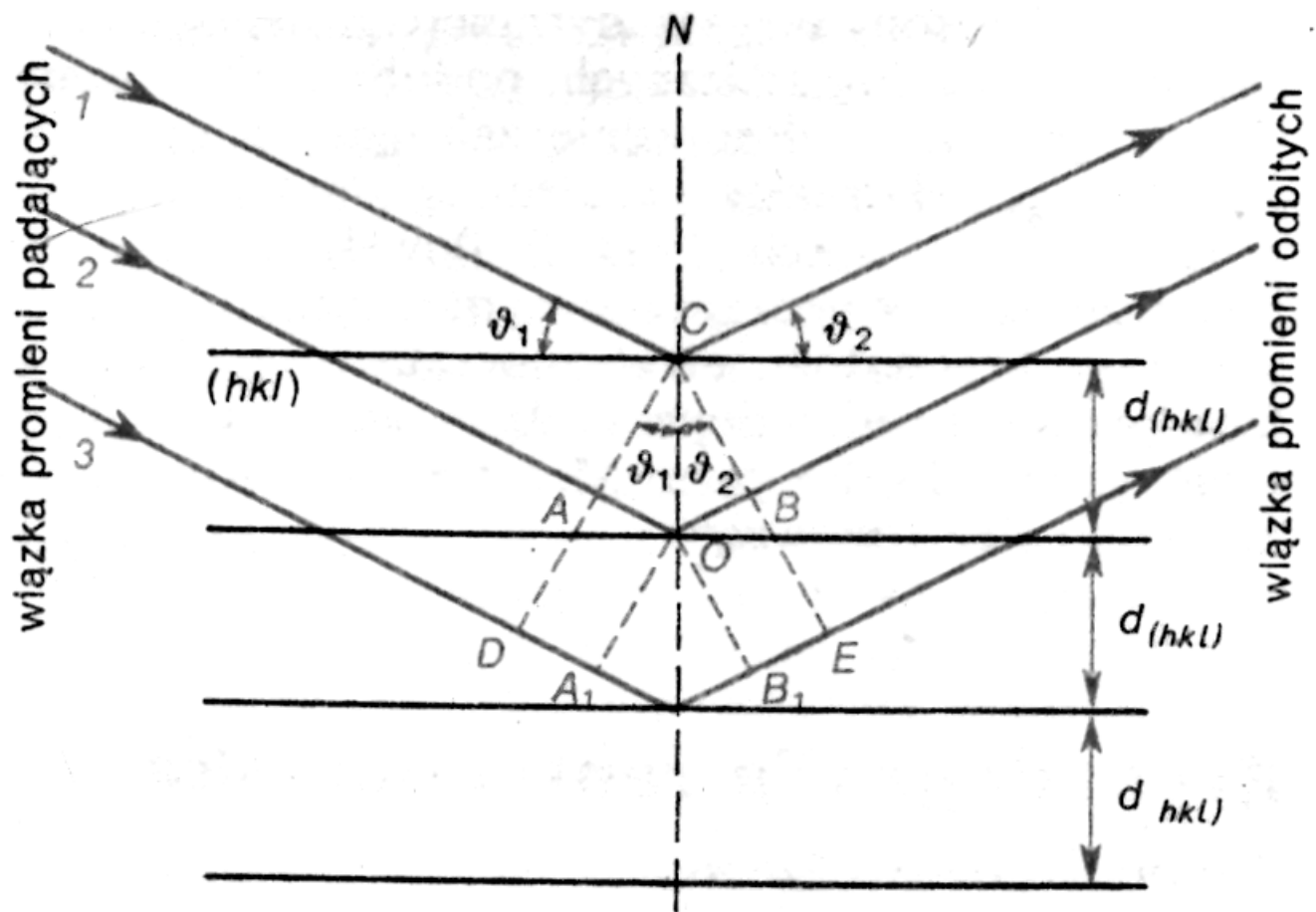
Krystalografia rentgenowska

- 1912 r. – doświadczenie Lauego (rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na kryształach)



Metoda Lauego; schemat otrzymywania rentgenogramów za pomocą promieni przechodzących R_1 i promieni wstecznych R_2

- Każdy z elektronów w atomach sieci krystalicznej pobudzany jest do drgań przez promieniowanie rentgenowskie, na skutek czego emituje „wtórna” falę elektromagnetyczną (również promieniowanie rentgenowskie).
- Odbicie promieniowania rentgenowskiego od atomów kryształu jest odbiciem interferencyjnym. Aby ono nastąpiło, różnica dróg przebytych przez promienie rentgenowskie odbijające się od dwóch sąsiednich płaszczyzn jest wielokrotnością długości fali.
- Obracając próbkę kryształu w główce goniometrycznej można zbadać jego budowę.



Ilustracja równania Wulfa-Bragga; promienie rentgenowskie R padają na rodzinę płaszczyzn sieciowych (hkl) pod kątem połysku ϑ_1 i zostają odbite (R_1) pod kątem odbłyску ϑ_2 ($\vartheta_1 = \vartheta_2$); (N — prosta prostopadła do płaszczyzny (hkl) ; N , R oraz R_1 leżą w jednej płaszczyźnie)

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \vartheta_{(hkl)}$$

- Za pomocą promieniowania rentgenowskiego można badać nawet substancje nie tworzące dużych kryształów, np. proszki. W takim przypadku promieniowanie odbite przez płaszczyzny sieciowe o takiej samej odległości międzypłaszczyznowej będą odbijane pod tym samym kątem w stosunku do kierunku padania wiązki.

Krystalografia elektronowa i neutronowa

- Na kryształach można rozpraszać również cząstki, np. elektrony i neutrony
- Krystalografia elektronowa pozwala na dokładniejsze badania atomów lekkich znajdujących się w pobliżu atomów ciężkich, ale ze względu na silne oddziaływanie elektronów z atomami, elektrony nie mogą wnikać głęboko w próbkę (trzeba badać cieńsze warstwy krystaliczne).
- Krystalografia neutronowa pozwala m.in. rozróżnić w kryształach atomy o podobnych liczbach atomowych, ale jest bardzo złożona ze względu na duże różnice w oddziaływaniach neutronów z jądrami różnych pierwiastków.

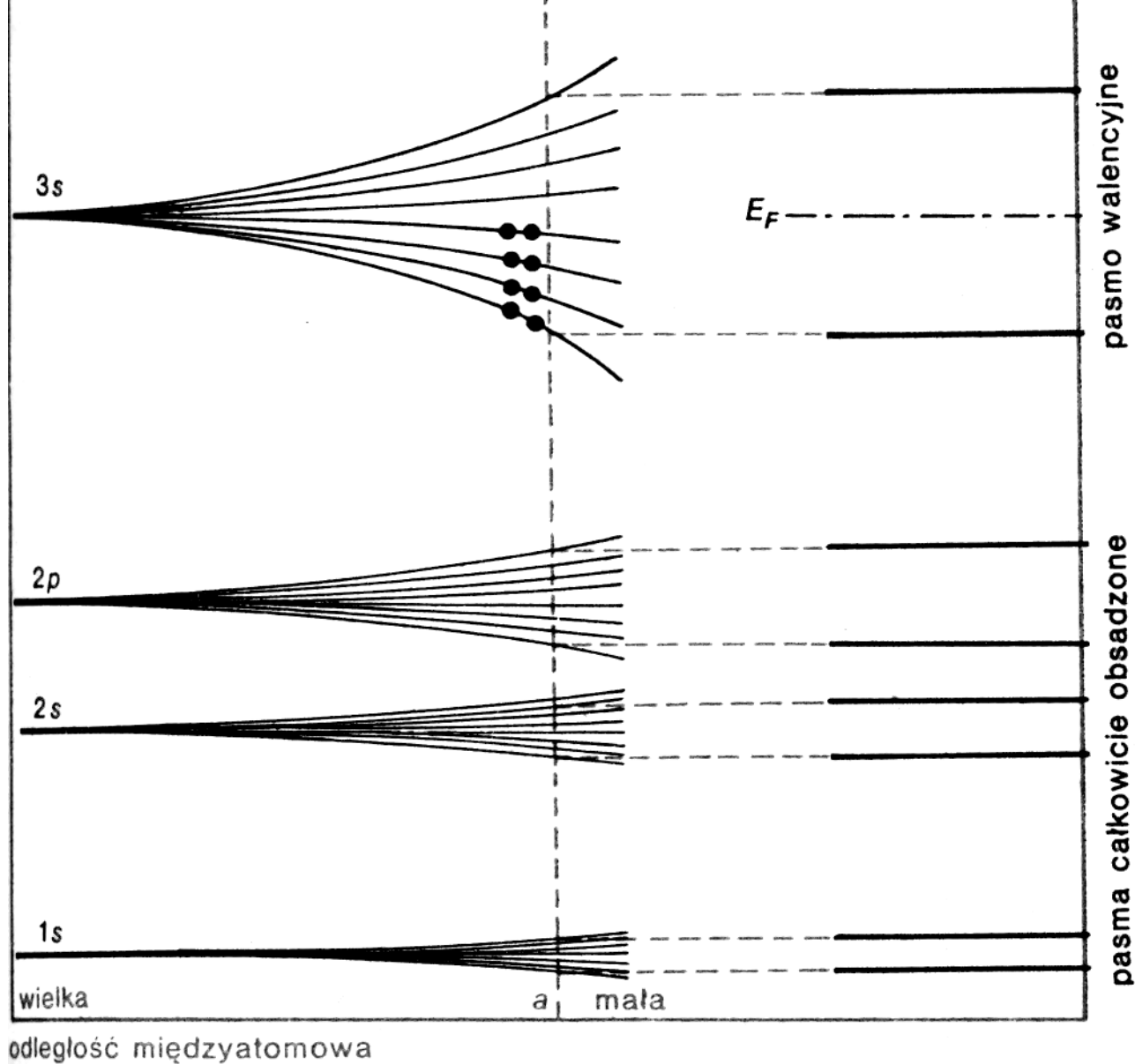
Metale i półprzewodniki

Klasyczna teoria przewodnictwa w metalach (Drudego)

- Nośnikiem ładunku są elektrony, które wewnątrz metalu są swobodne, tworząc gaz elektronowy.
- Pole elektrostatyczne przyspiesza elektrony, które jednak co jakiś czas zderzają się z atomami sieci, tracąc przy tym swoją energię. Ustala się stan pewnej równowagi – elektron dryfuje przez metal w kierunku wymuszonym przez pole ze stałą prędkością średnią.
- Wady teorii:
 - Wartość ciepła właściwego metali jest dużo mniejsza od przewidywanej przez teorię.
 - Podatność magnetyczna przewidywana przez teorię (dla substancji niebędących ferromagnetykami) jest mocno zawyżona
 - Teoria nie potrafi wyjaśnić bardzo szybkiego wzrostu przewodnictwa metali wraz ze spadkiem temperatury.

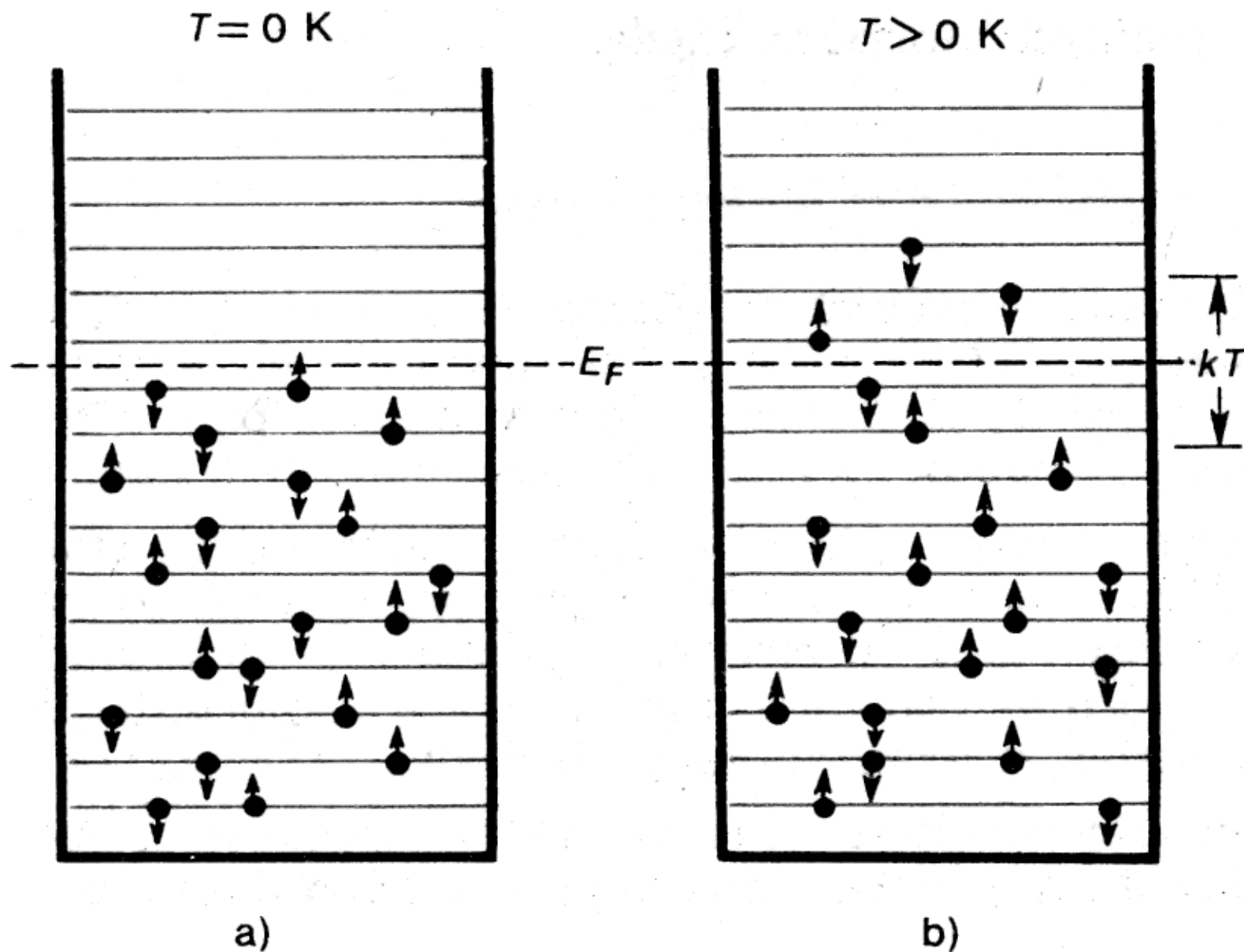
Teoria pasmowa przewodnictwa w metalach

- Rozpatrzmy kryształ metalu o wartościowości równej 1, uwzględniając efekty kwantowe. W pojedynczych atomach takiego metalu wartości energii elektronów na poszczególnych orbitach są równe, a ponadto na ostatniej powłoce znajduje się tylko jeden elektron.
- W sieci krystalicznej atomy oddziałują ze sobą i nie bardzo można rozpatrywać każdy atom osobno.
- Na skutek oddziaływania między atomami, każdy poziom energetyczny atomu zostaje rozszczepiony na szereg podpoziomów. Im silniejsze jest to oddziaływanie (im mniejsza odległość między atomami), tym silniejsze jest to rozszczepienie.

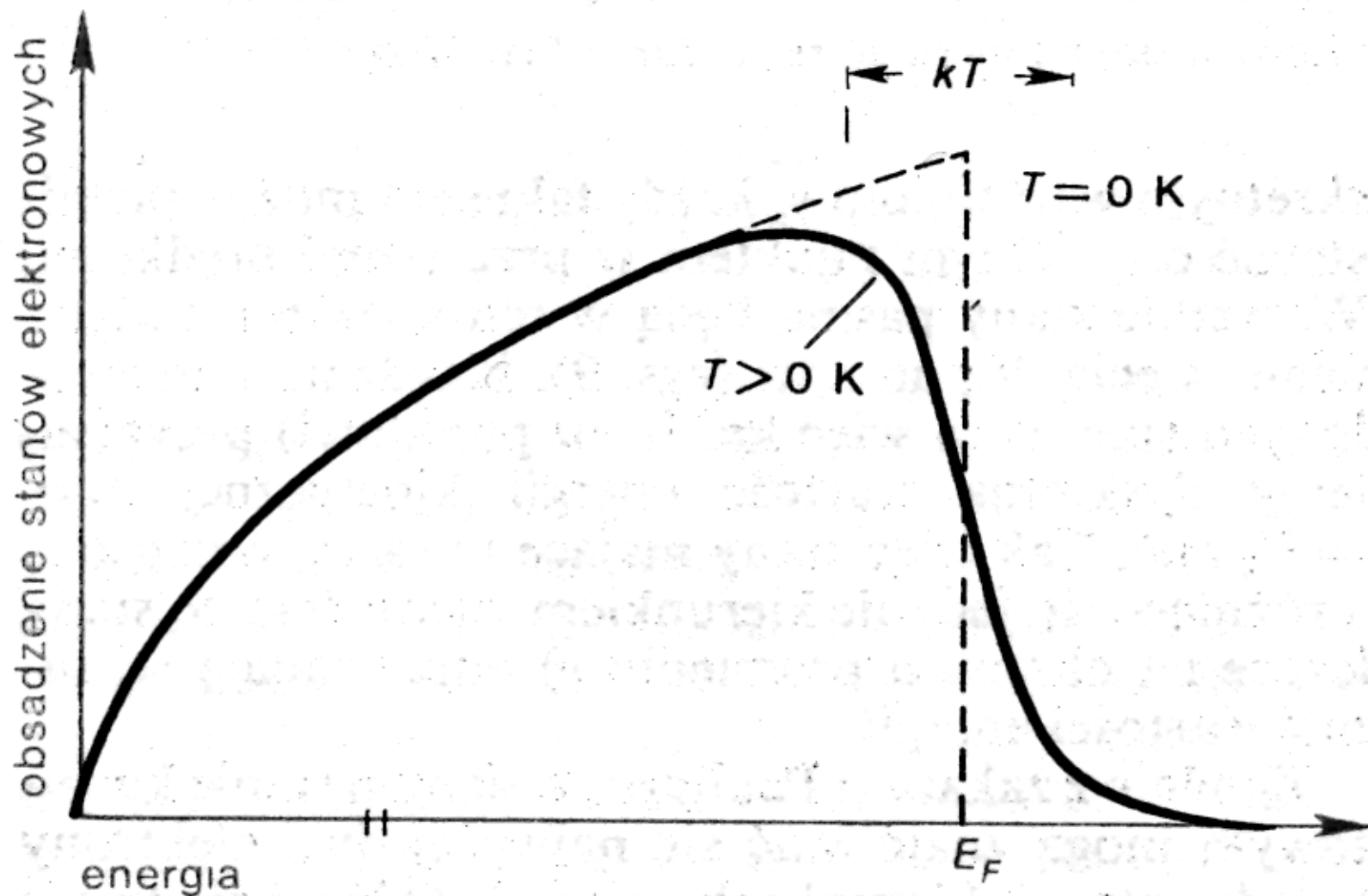


Powstawanie pasm energetycznych wskutek oddziaływania między atomami, na przykładzie sodu (a oznacza stałą sieci kryształu rzeczywistego). Jak widać, pasmo odpowiadające elektronom walencyjnym jest tylko częściowo obsadzone — do energii Fermiego E_F

- Każdy poziom energetyczny w pojedynczym atomie tworzy pasmo. Ilość poziomów energetycznych w paśmie jest równa ilości atomów w kryształ, a na każdym poziomie mogą być dwa elektrony. Sąsiednie stany energetyczne w paśmie mają bardzo bliskie wartości energii.
- W rozpatrywanym metalu na paśmie odpowiadającym elektronom walencyjnym nie wszystkie dozwolone stany są obsadzone. Elektron stosunkowo łatwo może zmienić swoją energię (zacząć się poruszać), bo potrzebuje do tego niewiele energii.



Rozkład Fermiego-Diraca: a) dla $T = 0 \text{ K}$; b) dla temperatury T wyższej od 0 K

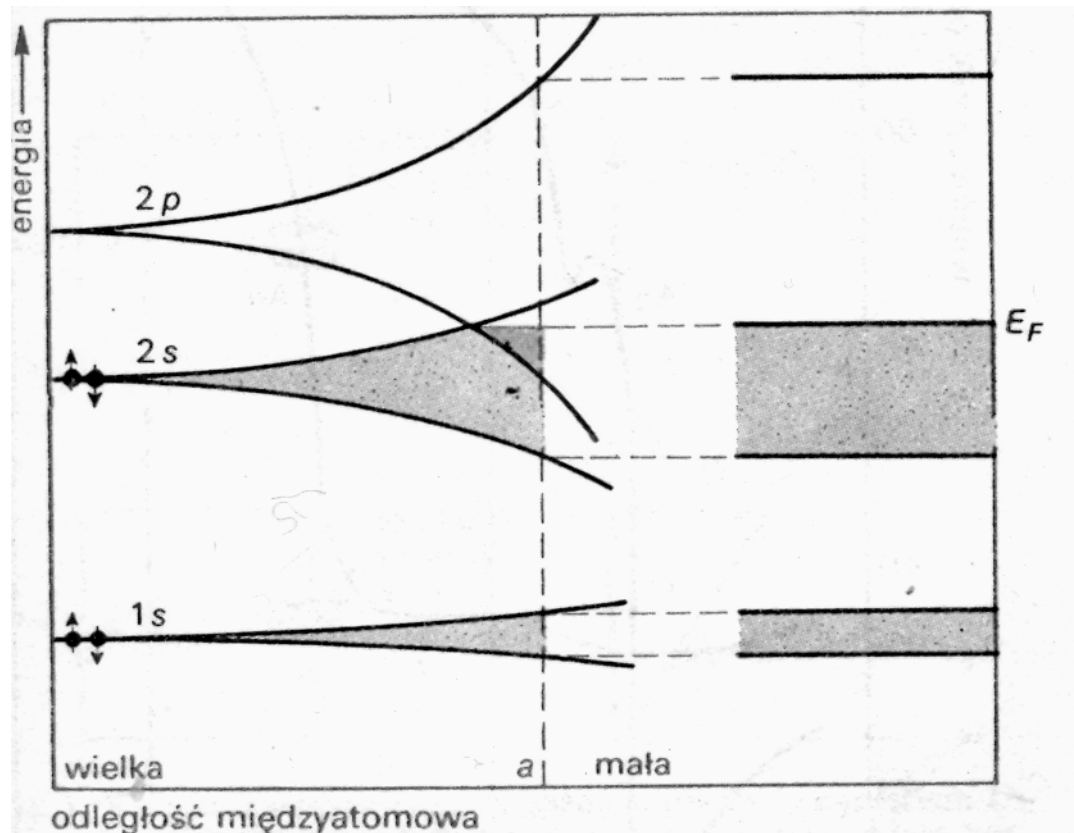


Obsadzenie stanów elektronowych w funkcji energii w temperaturze zera bezwzględnego (stan podstawowy metalu) oraz w temperaturze T (przy $T = 300 \text{ K}$ $kT/E_F \approx 0,005$)

- Teoria pasmowa nie ma tych problemów, które miała teoria klasyczna:
 - Nie ma zawyżenia wartości ciepła właściwego, bo nie wszystkie elektrony z pasma walencyjnego poruszają się.
 - Nie ma problemu z zawyżoną podatnością magnetyczną: uporządkowanie spinów wymagałoby dużo energii.
 - Łatwo można wytłumaczyć także duże wartości przewodności w niskich temperaturach, bo w obrazie kwantowym elektron nie traci energii przy zderzeniach z siecią, a jedynie z zaburzeniami sieci (jej wadami i drgającymi w niej atomami).

Metale o wyższych wartościowościach

- Istnieją przewodniki (metale), które mają całkowicie zabudowaną ostatnią powłokę elektronową (np. beryl). Dla takich kryształów może zachodzić nakładanie się pasm.



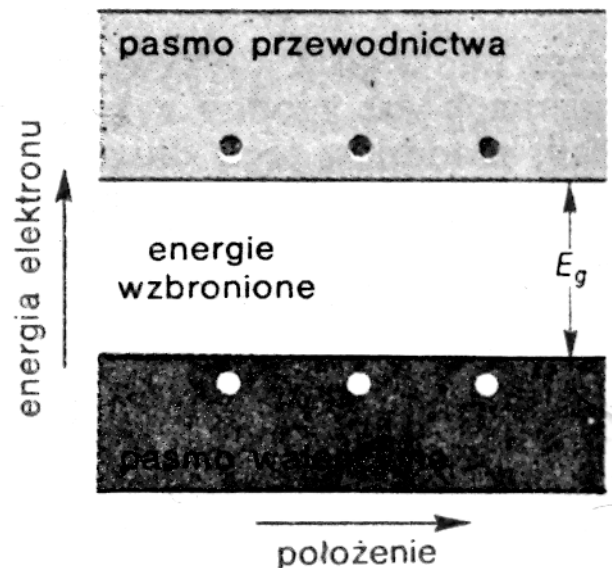
Nakładanie się pasm w wypadku berylu (a odpowiada stałej sieci kryształu rzeczywistego)

- Elektrony z pasma walencyjnego (odpowiadającego całkowicie zabudowanej powłoce) mogą częściowo uciec do pasma o niższej energii, odpowiadającego całkowicie niezabudowanej powłoce w pojedynczych atomach. Mamy więc pasmo przewodnictwa, które nie jest całkowicie obsadzone.

Półprzewodniki

- Gdy nie mamy swobodnych elektronów, to substancja nie przewodzi prądu i klasyfikujemy ją jako dielektryk (izolator). Jednakże są substancje, w których w temperaturze 0K nie ma swobodnych elektronów (mają całkowicie zabudowane pasmo przewodnictwa), a mimo to przy wzroście temperatury potrafią przewodzić prąd. Dzieje się tak wtedy, gdy różnica energetyczna między pasmem całkowicie zabudowanym walencyjnym i „pustym” pasmem przewodnictwa jest niewielka.

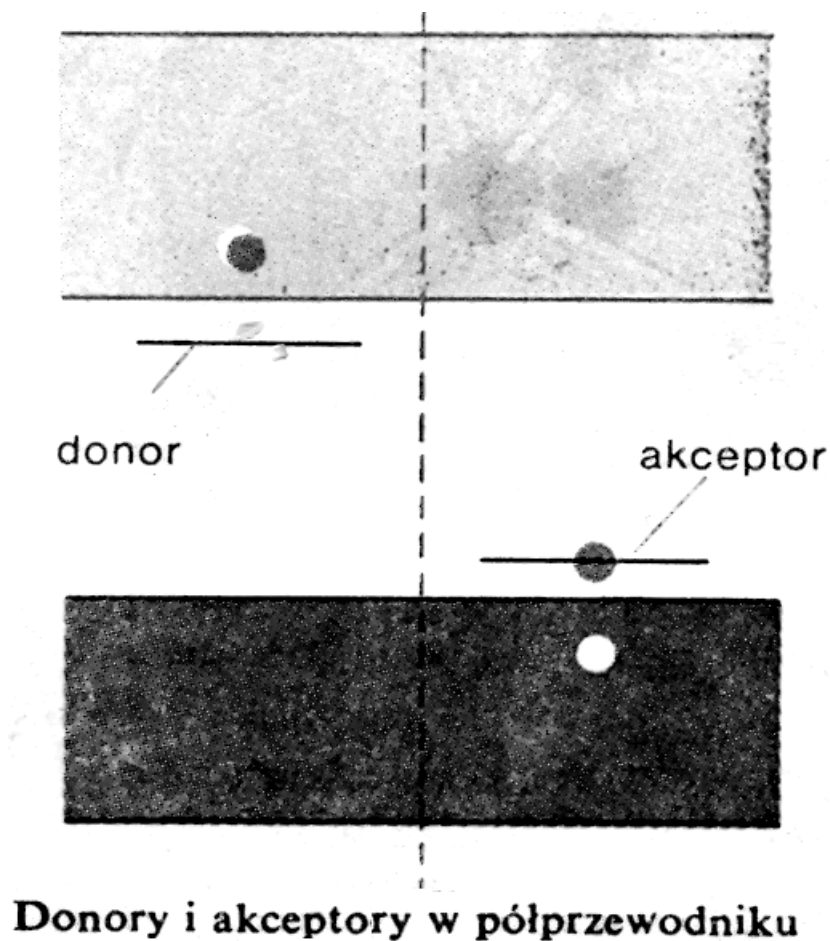
Model pasmowy półprzewodnika. Zaznaczone są wzbudzone termicznie elektrony i dziury



- Jeżeli energia aktywacji E_g jest niewielka, to elektronowi wystarczy energia termiczna, by pokonać barierę pasma zabronionego i przejść do pustego pasma przewodnictwa. W paśmie walencyjnym tworzy się dziura (wolny stan energetyczny). W takim przypadku nośnikami ładunku są swobodne elektrony w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym.
- Materiały o takich właściwościach nazywamy *półprzewodnikami*.

Domieszkowanie półprzewodników

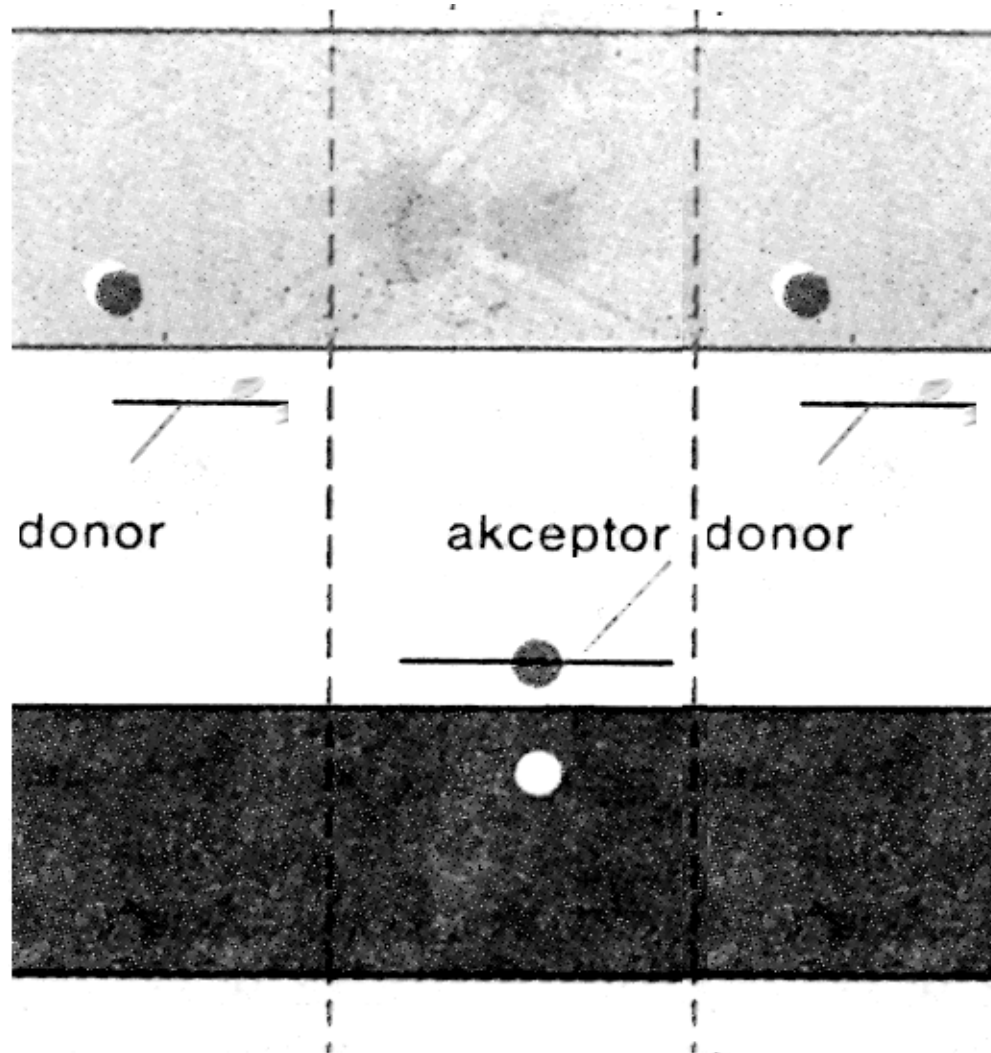
- W sieć krystaliczną czystego półprzewodnika można wbudować atom, posiadający na ostatniej powłoce więcej elektronów (donor) lub mniej elektronów (akceptor) niż atomy półprzewodnika.
- Domieszki mogą stać się źródłem nośników ładunków: donory – elektronów (półprzewodnik typu n), a akceptory – dziur (półprzewodnik typu p).



Złącze p-n, czyli dioda

- Zwróćmy uwagę, że gdy do złącza p-n przyłożymy napięcie tak, że do półprzewodnika typu n dołączymy ujemny biegun źródła, a do półprzewodnika typu p – dodatni, to przez złącze popłynie prąd. Przy odwrotnym podłączeniu biegunów prąd nie popłynie.
- Zauważmy, że elektron przechodząc z półprzewodnika typu n do półprzewodnika typu p bardzo chętnie zapełni dziurę, emitując przy tym foton (każda dioda półprzewodnikowa „świeci”, chociaż nie koniecznie w świetle widzialnym).
- Dodając rezonator, możemy zwiększyć liczbę aktów emisji wymuszonej ponad liczbę aktów emisji spontanicznej i mamy laser półprzewodnikowy (diodowy).

Tranzystor bipolarny (npn)



- Spolaryzujemy złącze emiter-baza w kierunku przewodzenia, a złącze baza-kolektor w kierunku zaporowym. Jeżeli baza jest „cienka”, to nie wszystkie elektrony, które przepłynęły z emitera do bazy zdążą zrekombinować z dziurami w bazie, zanim zostaną wyssane do obszaru kolektora. Przyjmijmy, że spośród n elektronów, które wpłynęły do bazy tylko 1 rekombinuje z dziurą w bazie.
- Z zasady zachowania ładunku (i I prawa Kirchhoffa) wynika, że prąd wpływający do emitera jest równy sumie prądów wypływających z bazy i kolektora. Stąd

$$I_C = I_E - I_B = I_B(n - 1) = \beta I_B$$

- Prąd wypływający z kolektora może być wielokrotnie wyższy, niż prąd wpływający z bazy (wzmocnienie prądowe). Za pomocą prądu bazy sterujemy tak naprawdę rezystancją tranzystora.