Tallinna Ülikool

Matemaatika ja Loodusteaduste Instituut

Tahkisefüüsika lühikonspekt

Tõnu Laas

Sisukord

I Keemilised sidemed tahkistes	4
1.1. Tõmbe- ja tõukejõud	4
1.2 Iooniline side	5
1.3 Kovalentne side	7
1.4 Metalliline side	9
1.5 Vesinikside	9
1.6 Van der Waalsi side	10
Ülesanded I	10
II Aatomid kristallides	11
2.1. Tahkised	11
2.2. Perioodilisus kristallides. Elementaarrakk	12
2.3. Wigner-Seitzi ühikrakk	15
2.4. Tihedaima pakendiga kristallstruktuurid	16
2.5. Kristallide struktuuri uurimine	17
2.5.1. Bragg'i teooria	17
2.5.2. Võre tasandid ja Milleri indeksid	
2.5.3. Uldine difraktsiooniteooria	
2.5.4. POOFUVOFE 2.5.5. Pöördvõre tähendus	20
Ülesanded II	
III Tahkiste mehaanilised omadused	23
3.1. Mehaaniline pinge	23
3.2. Elastne deformatsioon	24
3.2.1. Elastse deformatsiooni makroskoopiline iseloomustus	24
3.2.2. Mikroskoopiline iseloomustus	25
3.3. Plastne deformatsioon	26
3.4. Defektid	28
3.5. Punktdefektid ja nende kontsentratsioon	29
Ülesanded III	31
IV Võre soojuslikud omadused	32
4.1. Võre vibratsioonid	32
4.1.1 Lihtne harmooniline ostsillaator	
4.1.2. Lopmata pikk aatomite anei. Uneaatomiiine unikrakk	
4.1.3. Kaneaatominie unkrakk	
4.1.5. Kvantiseeritud võnkumised, foononid	
4.1.6. Kolmemõõtmelised tahkised	37
4.2. Võre soojusmahtuvus	
4.2.1. Einsteini mudel	39
4.2.2. Debye mudel	
4.3. Soojusjuhtivus	
4.5. Allotroopsed faasiuleminekud ja sulamine	
5. Elektronid metallides.	45
	45

5.1.1. Elektrijuhtivus	46
5.1.2. Halli efekt	46
5.1.3. Miks metallid valgust peegeldavad?	47
5.1.4. Drude teooria puudused	48
5.2. Elektronid metallides kvantmehaanika seisukohalt lähtudes	48
5.2.1. Energiatasemete idee	49
5.2.2. Vaba elektroni mudel	49
5.2.3. Elektronide soojusjuhtivus	51
5.2.4. Elektronide varjestamine	52
5.3. Peaaegu vaba elektroni mudel	53
5.4. Reaalsete tahkiste energiatsoonid	55
6. Pooljuhid	57
6.1. Omajuhtivusega pooljuhid	57
6.3. Pooljuhtseadised	61
6.3.1. pn-siire	61
6.3.2. Transistorid	61
6.3.3. Optoelektroonilised seadised	61
7. Magnetism.	61

I Keemilised sidemed tahkistes

Siin käsitleme erinevat tüüpi sidemeid, mis hoiavad aatomeid koos. Tahkiste korral tuleb küll arvestada, et enamasti on tegemist erinevat tüüpi sidemete koosmõjuga ning siinkäsitletavad on vaid idealiseeritud juhtumid. Üldiselt arvestatakse keemias, et aatomite vaheliste sidemete loomisel osalevad vaid väliskihi elektronid, nn valentselektronid. Sisemiste kihtide elektronid on aatomi tuumaga niivõrd tugevalt seotud, et nad ei 'tunneta' teiste aatomite mõju.

1.1. Tõmbe- ja tõukejõud

Tahkiste ja molekulide loomiseks peavad leiduma kahesugused jõud: tõmbe- ja tõukejõud. Tõmbejõude on vaja aatomite kooshoidmiseks, tõukejõude, et välistada aatomeid üksteisele liiga lähedale tulemast. Kahe aatomi vahelise potentsiaali võime kirjutada järgmiselt:

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad , \tag{1.1}$$

kus n > m, st väikese r korral domineerib tõukejõud, suurema r korral tõmbejõud. Sageli eeldatakse, et väikese r korral on potentsiaali (ja seetõttu ka tõukejõu) sõltuvus kaugusest r eksponentsiaalne. Kuivõrd aatomite vaheline jõud on võrdne potentsiaali (negatiivse) gradiendiga, siis võime kirjutada

$$F(r) = \frac{nA}{r^{n+1}} - \frac{mB}{r^{m+1}} \quad .$$
 (1.2)

Ka jõu avaldisel on olemas ekstreemum – väärtus, mille korral tõmbe- ja tõukejõud on võrdsed. Potentsiaali ja jõu sõltuvus aatomite vahelisest kaugusest on toodud joonisel 1.1. Tugev tõukejõud väikestel kaugustel on tingitud Pauli keeluprintsiibist. Kui kaks aatomit on teineteisele väga lähedal, hakkavad nende elektronkatted (elektronpilved) kattuma. Pauli keeluprintsiibi tõttu ei tohi aga ühes ja samas olekus olla üle ühe fermioni. Seega peaksid elektronid elektronkihtide kattumise korral minema üle uude olekusse, nii, et elektronide lainefunktsioonid oleksid üksteisega ortogonaalsed. Kvantmehaanikast on teada, et erinevate omaolekute lainefunktsioonid on ortogonaalsed. St, elektronid peavad minema uude olekusse, seega elektronpilve konfiguratsioon muutub. See nõuab aga palju lisaenergiat, sellest on tingitud ka tugev tõukejõud.



Joonis 1.1. Aatomitevaheline potentsiaal ning aatomitevaheline jõud. Aatomitevaheline kaugus r=1 tasakaaluasendis.

Seostest (1.1) ja (1.2) saab leida tingimused tasakaalulise kauguse ning minimaalse energia U_e (see on negatiivne). Positiivne suurus $D=-U_e$ on dissotsiatsioonienergia – see on energia, mis on vajalik molekulis olevate aatomite eraldamiseks.

Vastavalt sidemete tugevusele jagatakse aatomitevahelised sidemed kahte rühma: primaarsidemed, mille seoseenergia on 0,1-10 eV ühe sideme kohta; ning sekundaarsidemed, mille seoseenergia on 0,01-0,5 eV sideme kohta. Primaarsidemed on iooniline, kovalentne ja metalliline side. Sekundaarsidemed on van der Waalsi side ja vesinikside.

1.2 Iooniline side

Ioonilise sideme korral on toimunud elektronide liikumine elektropositiivselt aatomilt elektronegatiivsele aatomile. Selle tagajärjel on tekkinud kaks iooni ning nende vahel Coulomb'i side (elektrostaatiline tõmbejõud). Ioonilise sideme teke annab natuke energiat. Näiteks NaCl molekuli korral on naatriumi ionisatsiooni energia 5,1 eV, kuid elektroni tõmbumine kloori aatomi juurde (ja seega kloori muutumine iooniks) vabastab 3,6 eV energiat. Kokkuvõttes on ioonide paari loomiseks kulunud seega 5,1-3,6=1,5 eV energiat. Teisalt, energiat saadakse tänu Coulomb'i potentsiaalile. Teineteisest kaugusel a olevate ioonide (laenguga e) süsteemi potentsiaalne energia on

 $-\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a}$. Na ja Cl ioonid, mis on teineteisest kaugusel a=0,28 nm korral on potentsiaalne

energia võrdne seega 5,1 eV-ga. Seega, sellise ioonipaari moodustumisel, mis on teineteisest kaugusel 0,28 nm, on eraldunud 3,6 eV energiat, seda nimetatakse kohesiivseks energiaks. Keerulisemate süsteemide korral on energiate arvutamine raskem.

On oluline eristada erinevaid energiaid: *ionisatsioonienergia* on energia, mis on vajalik aatomite muutmiseks ioonideks; *võreenergia* on elektrostaatiline energia, mis eraldub võre tekkimisel; *kohesiivne energia* on võreenergia ja ionisatsioonienergiate vahe. Seega, kohesiivne energia iseloomustab energiabilanssi tahkise moodustumisel. Tegelikult on potentsiaaliauk joonisel 1.1 umbes 10% võrra sügavam võrreldes sügavusega, mis on arvutatud elektrostaatilise tõukejõu järgi. Seega võib klassikalise füüsika järgi arvutada võreenergiat enam-vähem täpselt eeldades, et ioonide vahelised kaugused on teada. Teisalt, ioonide vaheliste kauguste leidmiseks on vaja kasutada kvantmehaanika abi. Üldiselt võib öelda, et iooniline side on tugev, kohesiivne energia ühe iooni või aatomi kohta on mitu elektronvolti.

Joonisel 1.3 on toodud ioonilise sideme moodustumise skemaatiline esitus NaCl molekuli korral. Võib öelda, et mõlema iooni korral on laengu jaotus peaaegu sfäärilis-sümmeetriline, väikese sümmeetria rikkumisega ioonide kokkupuutepunktis. Peab märkima, et tahkise puhul ei saa rääkida sellisest paari tekkimisest nagu ülal toodud. Na⁺ ioon tõmbub kõigi Cl⁻ aatomite poole enda ümber ja vastupidi. Kui oleks moodustunud vaid NaCl molekul, siis tervikuna on selle laeng null ning tugevat tõmbumist teiste molekulide poole ei ole. Seetõttu ei saa rääkida päris NaCl tahkisest – naatriumi aatom on seotud kõigi ümbritsevate kloori aatomitega (ja vastupidi). NaCl oleva elektronpilve elektronide jaotus on toodud joonisel 1.4.



Joonis 1.3. Ioonilise sideme moodustumise skeem NaCl molekuli puhul.



Joonis 1.4. Elektronide tiheduste tasandiline jaotus naatriumkloriidi puhul, röntgenrkiirte uuringu järgi (G. Schoknecht, Z. Naturforsch. 12. 983 (1957)).

Näide. Leida, kas gaasiline aatom AB saab olla stabiilne, kui aatomi A ionisatsioonienergia on 502 kJ/mol (A moodustab positiivse iooni), B ionisatsioonienergia on – 335 kJ/mol ning ioonide vaheline kaugus on 3Å.

Iooniliste kristallide puhul tuleneb kohesiivne energia põhiliselt elektrostaatilisest vastastikmõjust

ning seda on võimalik arvutada eeldades, et laengu jaotus ioonides on sfäärilis-sümmeetriline. Seega, ioone võib käsitleda punktlaengutena. Borni teooria järgi on vastasmärgiliselt laetud ioonide, laengutega Z_1e ning Z_2e kohesiivne energia U kirjutatav kahe liikme summana:

$$U = -\frac{A Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \varepsilon R} + B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right), \qquad (1.3)$$

kus *A* on Madelungi konstant, mis sõltub vaid ioonide geomeetrilisest asendist kristallis (hiljem käsitleme seda lähemalt), *B* kirjeldab tõukejõu, mis ilmneb, kui ioonide elektronkihid hakkavad kattuma, tugevust, ρ iseloomustab tõukejõu efektiivset kaugust. *R* on ioonide vaheline kaugus. Kuivõrd NaCl korral $Z_1=Z_2=1$, siis saab leida, et potentsiaalne energia tasakaaluasendis ühe mooli kohta on

$$U_e = -\frac{Ae^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 R_e} \left(1 - \frac{\rho}{R_e}\right) \quad , \tag{1.4}$$

kus R_e on ioonide vaheline kaugus tasakaaluasendis. Seda energiat nimetatakse ioonilise lahuse (nagu NaCl) kohesiivseks energiaks või võre energiaks. Suurus $\frac{\rho}{R_e}$ on leitav eksperimentaalselt.

Iooniline side on aatomite vahel näiteks järgmistes molekulides: keedusool ehk naatrimkloriid NaCl, naatriumbromiid NaBr, naatriumfluoriid NaF, kaaliumiodiid KI, kaltsiumkloriid CaCl₂, kaaliumoksiid K₂O, magneesiumoksiid MgO, Ioonilise sideme moodustavad tavaliselt metalli ja mittemetalli aatomid.

1.3 Kovalentne side

Kovalentne side tugineb välise elektronkihi elektronide tegelikul jagamisel erinevate aatomite vahel. Lihtsaim juhtum on vesiniku molekul, mille korral on ka kõige lihtsam arvutusi läbi viia. Tahkiste korral toimib kovalentne side aatomite puhul, mille viimane elektronkiht on enam-vähem poolenisti täidetud. Parimateks näideteks on süsinik või räni. Süsinik võib moodustada erinevaid tahkise vorme, näiteks grafiiti, teemanti või keerulisemaid molekule – fullereen C_{60} või ka süsiniktorud. Teemandi moodustamisel on kovalentse sideme moodustamisel kasutatud 2s ja kolme 2p orbitaali lineaarkombinatsiooni. Tulemuseks on neli nn sp³ orbitaali, mis hoiavad süsiniku aatomeid tetraheedrilises asetuses. Grafiidi moodustamisel on kasutatud 2s ja kahte 2p orbitaali, mis annab kokku kolm sp² orbitaali, mis asetsevad kõik ühel tasandil ja on eraldatud üksteisest 120° võrra. Üks p orbitaal on nendega risti. Kuivõrd ristioleva p-orbitaali side teise aatomiga on nõrgem, siis tänu sellele on ka grafiidi kõvadus väiksem. Orbitaalide lineaarkombinatsioon viitab ühele olulisele kovalentse sideme omadusele – see on rangelt suunatud. Lisaks sellele on kovalentne side ka väga stabiilne ning seoseenergia ühe aatomi kohta on mitu elektronvolti.

Käsitleme siinkohal lihtsa näitena kovalentset sidet vesiniku molekuli H₂ korral. Olgu vesiniku molekuli aatomituumade kohavektorid tähistatud \vec{R}_A ning \vec{R}_B , aatomituumade vaheline kaugus on siis $R = |\vec{R}_B - \vec{R}_A|$. Eeldame, et kummagi aatomi kohta on Schrödingeri võrrandi lahend teada, tähistame need järgmiselt: Ψ_A ning Ψ_B . Vesiniku molekuli Hamiltoni (ehk energia) operaatori võib kirjutada järgmiselt:

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2 m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2 m_e} + \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} - \frac{1}{|\vec{R_A} - \vec{r_1}|} - \frac{1}{|\vec{R_A} - \vec{r_2}|} - \frac{1}{|\vec{R_B} - \vec{r_1}|} - \frac{1}{|\vec{R_B} - \vec{r_2}|} \right]$$
(1.3)

kus alaindeksid 1 ja 2 tähistavad elektrone ning A ja B aatomituumasid. Hamiltoni operaatori kaks esimest liiget on seotud elektronide kineetilise energiaga. Nurksulgudes olevad liikmed on seotud aatomituumade omavahelise potentsiaalse energiaga, elektronide vahelise potentsiaalse energiaga ning aatomituumade ja elektronide vahelise potentsiaalse energiaga. Antud ülesande lahendamine – Hamiltoni operaatori omafunktsiooni ja omaväärtuste (ehk elektronide energia võimalike väärtuste) leidmine on keeruline. Lihtsustuseks võib jätta ära elektronide omavahelist vastastikmõju kirjeldava liikme, sel juhul saab Hamiltoni operaatori kirjutada summana, mille kumbki liige kirjeldab erinevat elektroni. Siis võib kahe osakese lainefunktsiooni kirjutada korrutisena $\Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = \Psi_A(\vec{r_1})\Psi_B(\vec{r_2})$. Tegelikult rikub sel kujul kirja pandud lainefunktsioon Pauli keeluprintsiipi. Nimelt – selline kuju ei võta arvesse elektronide spinne. Kogu lainefunktsioon koosneb ruumilisest ja spinn-osast ning seetõttu on antisümmeetrilise lainefunktsiooni kujutamiseks kaks võimalust: me võime valida ruumilise sümmeetrilise osa ning antisümmeetrilise spinn-osa või vastupidi. Ruumilised osad on siis kirjutatavad järgmiselt:

$$\Psi_{\uparrow\downarrow}(\vec{r_{1}},\vec{r_{2}}) \propto \Psi_{A}(\vec{r_{1}})\Psi_{B}(\vec{r_{2}}) + \Psi_{A}(\vec{r_{2}})\Psi_{B}(\vec{r_{1}}), \qquad (1.4)$$

$$\Psi_{\uparrow\uparrow}(\vec{r_{1}},\vec{r_{2}}) \propto \Psi_{A}(\vec{r_{1}}) \Psi_{B}(\vec{r_{2}}) - \Psi_{A}(\vec{r_{2}}) \Psi_{B}(\vec{r_{1}}).$$
(1.5)

Võrdus (1.4) annab sümmeetrilise ruumilise osa ning (1.5) antisümmeetrilise ruumilise osa. Esimesel juhul saab võtta antisümmeetrilise spinnosa, st osakeste spinnid on vastupidised ning koguspinn seega null (tegemist on singletiga). Teisel juhul on spinnid paralleelsed ning koguspinn 1 (triplet-olek). Antisümmeetriline lainefunktsioon võrdub nulliga, kui $\vec{r_1} = \vec{r_2}$, seega – kaks elektroni ei saa samas ruumipunktis üheaegselt olla. See viib tuumade vahel elektronide tiheduse vähenemisele ning seega on tegemist olekuga, mis ei seo omavahel erinevaid tuumasid. Sümmeetrilise ruumilise osaga lainefunktsioonil (1.4) seevastu on elektronide spinnid vastassuunalised ja saavad olla ühes ruumipunktis. Tegemist on olekuga, mis seob tuumad omavahel (vt ka joonis 1.5).



Joonis 1.5. Energiamuutused $\Delta E_{\uparrow\downarrow}$ ja $\Delta E_{\uparrow\uparrow}$ vesiniku molekuli moodustumisel. Punktiirjoon tähistab energiamuutusi nn suurte kauguste lähenduses. Kaks lisajoonist näitavad elektronpilvede tihedusi erinevate energiamuutuste korral.

Jättes vahele pikad arvutused erinevate olekute energia põhiolekute leidmiseks, võib need üldisel kujul kirjutada järgmiselt:

$$E_{singlet} = 2E_0 + \Delta E_{\uparrow\downarrow}, \qquad (1.6)$$

$$E_{triplet} = 2E_0 + \Delta E_{\uparrow\uparrow}, \qquad (1.7)$$

kus E_0 ühe vesiniku aatomi põhioleku energia, suurused $\Delta E_{\uparrow\downarrow}$ ja $\Delta E_{\uparrow\uparrow}$ on toodud joonisel 1.5. $\Delta E_{\uparrow\uparrow}$ on alati positiivne ning ei vii keemilise sideme tekkimiseni. Suurusel $\Delta E_{\uparrow\downarrow}$ on seevastu miinimum, kui aatomituumade vaheline kaugus *R* on umbes 1,5 Bohri raadiust.

Kovalentne side on aatomite vahel näiteks järgmistes molekulides: molekulaarne vesinik H₂, molekulaarne hapnik O₂, metaan CH₄,vesi H₂O, etanool CH₃CH₂OH, süsihappegaas CO₂, ammoniaak NH₃. Kovalentse sideme korral on tavaliselt tegemist mittemetallide aatomite vaheliste sidemetega.

Segasidemetega molekulid, st sellised, mille aatomite vahel on nii ioonilised kui ka kovalentsed sidemed, moodustuvad keerukamate ühendite puhul, kui molekulis on nii mittemetallide kui metallide aatomeid. Näitena võib tuua naatriumnitraadi NaNO₃, kaltsiumkarbonaadi CaCO₃, ammooniumsulfiidi (NH₄)S.

1.4 Metalliline side

Metallides on väliskihtide valentselektronid tuumade küljest ära võetud, kuid erinevalt ioonilise sidega tahkistest ei liigu elektronid elektronegatiivsete ioonide juurde, vaid jäävad ioniseeritud tuumade vahele vabalt liikuma. Need nn delokaliseeritud valentselektronid osalevad elektrivoolu juhtivusel ning seetõttu nimetatakse neid ka juhtivuselektronideks. Selleks, et elektrone oma tuumade juurest eemaldada, on neile vaja anda energiat, see energia peab kusagilt tulema. Osalt tuleb see vabalt liikuvate elektronide kineetilise energia arvelt – vabalt liikuvate elektronide kineetiline energia on väiksem kui tuumade juurde seotud elektronidel. Teisalt tuleb energia elektronide potentsiaalse energia arvelt. Kuigi väliskihtide elektronid on osaliselt aatomituuma eest varjestatud, on tuuma ja elektronide vahel siiski tõmbejõud. Kuid väliskihi elektroni ning sisemiste kihtide elektronide vahel on siiski tõukejõud, teisalt, tänu Pauli keeluprintsiibile ei saa ühes kohas olla kaks ühesuguse spinniga elektroni. Seetõttu on metallide väliskihtide elektronid eemaldunud oma tuumade juurest.

Võrreldes kovalentse või ioonilise sidemega on metalliline side nõrgem, ulatudes mõne eV-ni aatomi kohta. Tugevam side on üleminekumetallidel, mille korral leiab aset segaside – nii metalliline kui ka kovalentne side.

1.5 Vesinikside

Vesiniku aatomil on vaid üks elektron ja seetõttu saab osaleda vaid kovalentse sideme moodustamisel. Kui side on väga elektronegatiivse aatomiga (näiteks fluor või hapnik), siis asub elektron enamasti teise aatomi lähedal ning vesiniku aatomituum näib positiivse (osalise) laenguna. See võib viia märkmisväärse laengutiheduseni tänu vesiniku aatomi väikesele läbimõõdule ja seetõttu võib vesinik tõmmata ligi teisi negatiivseid (osa) laenguid teistes molekulides formeerides seeläbi elektrostaatilise sideme. Seda tüüpi sidet nimetatakse vesiniksidemeks. Tavaliselt on see nõrk, kuid mõningatel juhtudel võib see ulatuda sadade mV-ni ühe aatomi kohta. Vesinikside on oluline näiteks jää puhul ning DNA kaksikheeliksi koos hoidmisel. Sarnaselt kovalentsele sidemele on ka vesinikside suunatud side. Joonisel 1.6 on toodud molekulide vaheliste sidemete loomine vesiniksideme tõttu.





1.6 Van der Waalsi side

Vee molekulis on moodustunud laenguline dipool. Üldjuhul võib dipoolis laengutihedus tänu kvantfluktuatsioonidele muutuda. Sel juhul ei ole elektronpilvel aatomi ümber staatilist laengujaotust, vaid see muutub pidevalt kvantfluktuatsioonide tõttu. Ühe aatomi jaoks võib seda käsitleda kui fluktueeruvat dipoolmomenti. See dipoolmoment võib lähedalasuvaid aatomeid polariseerida ning tänu lähestikku asetsevatele dipoolidele koguenergia väheneb, st see viib sideme tekkimisele. Seda tüüpi side on kõigis tahkistes, kuid see on oluliselt nõrgem kui iooniline, kovalentne või metalliline side. Van der Waalsi sideme seoseenergia on mV-de suurusjärgus ning seetõttu on seda võimalik jälgida vaid juhul, kui teised sidemed puuduvad, näiteks väärisgaaside puhul. Puhas van der Waalsi side leidub vaid ülimadalatel temperatuuridel.

Ülesanded I

1. Leida 1 mooli kaaliumkloriidi KCl moodustumisel eralduv energia, kui on teada, et kaaliumi ionisatsioonienergia on 4,3 eV, kloori ionisatsioonienergia on -3,6 eV ning KCl molekulis on kaaliumi ja kloori aatomite vaheline kaugus 3,2Å.

II Aatomid kristallides

Tahkisefüüsika uuringud on saanud alguse röntgenkiirte avastamisega, ja täpsemalt – röntgenkiirte difraktsiooniga kristallides. 1912.a. arendas Max Laue välja teooria röntgenkiirguse difraktsiooni kohta perioodiliselt võrelt ning tema kaastöötajad vaatlesid röntgenkiirguse difraktsiooni kristallidelt.

2.1. Tahkised

Sageli jagatakse aine olekud tahkeks, vedelaks ja gaasiliseks olekuks. Tänapäevases füüsikas on tavaks jagada gaasi olekud kondensaineks (kondensolekuks) ja gaasiliseks olekuks. Nii tahkised kui ka vedelikud kuuluvad kondensainete hulka. Tahkise all peame siin silmas ainet, mille koostisosad (aatomid, ioonid või molekulid) on suhteliselt fikseeritud positsioonides ning toimub vaid nende soojuslik võnkumine ümber tasakaaluasendi. Vedelike all peame silmas ainet, mille koostisosad on pidevas kulgliikumises.

Erinevate tahkise olekutest arusaamiseks on mõistlik lähtuda kasvuprotsessist. Kasv võib alata lahusest, sulamist või aurust või nende kombinatsioonist. Kui kasvu protsess on aeglane, siis paigutuvad koostisosakesed nii, et antud konfigutatsioonis oleks osakeste vaba energia minimaalne. See viib tahkistes kaugkorra tekkeni. Kui kasvuprotsess või faasiüleminek on kiire, siis ei ole osakestel piisavalt aega minimaalse vaba energiaga asendi leidmiseks. Seetõttu ei teki neil juhtudel kaugkord. Selle asemel paigutuvad osakesed lähinaabrite suhtes enam-vähem korrapäraselt, st ilmneb lähikord, kuid kaugemate osakeste suhtes korrapära puudub.

Öeldakse, et tahkis on **kristalliline (kristall, kristallilises olekus)**, kui selle koostisosad (aatomid, ioonid, molekulid) on korrastatud 3-mõõtmeliselt perioodiliselt või lihtsamalt – nad moodustavad 3-mõõtmelise võrkstruktuuri. Uuringud näitavad, et kristallid on moodustatud ühesugustest nn ehitusplokkidest 3-mõõtmelises keskkonnas (vt joonis 2.1). On teada, et kristallide tahkude, nurkade (ehk vähemalt kolme tahku ühendavad nurgad) ning kahte tahku ühendavate nn küljenurkade arvud on seotud lihtsa valemiga:

$$f + c = e + 2, \tag{2.1}$$

kus f on tahkude arv, c on nurkade arv ning e on küljenurkade arv.

Näide: Leida kvartskristalli (joonis 2.2) nurkade arv, kui tahkude arv f=18 ning küljenurkade arv c=14.





Joonis 2.1. Lõige kristallist.

Joonis 2.2. Kvartsikristalli skeem.

Kui kristall on kasvatatud nö ühes tükis ja perioodiline struktuur kordub kristalli kogu ulatuses, siis on tegemist **monokristalliga**. Monokristallide näiteks on kaltsiit, kvarts, kivisool. (Mono)kristalle iseloomustab füüsikaliste omaduste anisotroopsus – füüsikalised omadused sõltuvad valitud suunast.

Kui tahkis koosneb paljudest kokkukasvanud kristallidest, mis on üksteise suhtes orienteeritud juhuslikult, kuid eristatud üksteisest selgete piiridega, siis öeldakse, et tegemist on **polükristalli** ehk **poolkristallilise tahkisega**. Selliste tahkiste pind ei ole reeglina sile, vaid ebaühtlane, teraline. Polükristallideks on enamus tahkiseid – kivid, metallid, soolad jne. Teatavate tingimuste korral on siiski võimalik ka nendest monokristalle kasvatada. Tänu paljudele juhuslikult orienteeritud monokristallidest koostisosadele on polükristallid isotroopsed, st nende füüsikalised omadused on kõigis suundades ühesugused.

Kui tahkisel puudub korrapärane võrkstruktuur ning tahkis pole ka teralise struktuuriga, siis on tegemist **mittekristallilise** ehk **amorfse** tahkisega. Amorfsete ainete näiteks on plastmass, klaas, kumm, suhkrukomm, geel. Amorfsed kehad on isotroopsed. Samuti puudub amorfsetel ainetel kindel sulamistemperatuur. Temperatuuri tõstmisel muutuvad amorfsed ained pehmemaks, nende viskoossus langeb ning lõpuks on käituvad nad tavaliste viskoossete vedelikena. Uuringud näitavad, et ka amorfsed ained võivad muutuda kristallilisteks. Näiteks pika aja jooksul moodustub klaasist kristall – tema optilised omadused muutuvad, klaas muutub rabedaks.

2.2. Perioodilisus kristallides. Elementaarrakk

Kristallid erinevad teistest tahkistest selle poolest, et nende koostisosad (aatomid, ioonid või molekulid) on paigutunud perioodiliselt kolmes dimensioonis. Kristallide perioodilise struktuuri iseloomustamiseks tutvustas 1848.a. Bravais ruumilise võre ehk ruumvõre kontseptsiooni. Selle kontseptsiooni kohaselt asetsevad tahkise koostisosad ruumvõre sõlmedes. Kogu kristalli saab aga üles ehitada kasutades vaid ühte struktuurielementi – elementaarrakku ehk ühikrakku – nihutades seda kolmes ruumisihis. (vt joonis 2.3 a). Raku servasid nimetatakse kristalli ühiknihutusteks. Seega, elementaarrakk on rööptahukas, mille servadeks on vektorid \vec{a} , \vec{b} ja \vec{c} , mille moodulid määravad ära ühiknihutused. Peale rööptahuka külgede pikkuse iseloomustab seda veel külgi moodustavate vektorite vahelised nurgad α , β ja γ (joonis 2.3 b). Suurused \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , α , β ja γ määravad elementaarraku üheselt ning neid nimetatakse võre parameetriteks. **Võre baasiks** nimetatakse aatomite gruppi, mis kuulub elementaarrakku. Ideaalne kristall saadakse sellise grupi lõpmatukordsel kordamisel – järjestikusel nihutamisel võre vektorite suundades \vec{a} , \vec{b} ja \vec{c} võrra vastavalt järjest edasi.



Joonis 2.3. a) kristallvõre; b) kristallvõre elementaarrakk.

Suvaline kristallvõre punkt on saadav võre valitud alguspunktist siis täisarvkordsete nihetega $n_1 \vec{a}$, $n_2 \vec{b}$ ja $n_3 \vec{c}$, kus n_1 , n_2 ja n_3 on suvalised täisarvud.

Kui kristalli koostisosad (aatomid, ioonid või molekulid) paiknevad vaid rööptahuka tippudes, siis nimetatakse antud elementaarrakku **primitiivrakuks** (ehk **primitiivseks rakuks**). Primitiivraku ruumala on leitav järgmiselt:

 $V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$. (2.2) *Näide:* Kristallil on baas, milles on üks aatom võre punkti kohtaning primitiivsed nihkevektorid on (ongströmites, st ühikuks on 1 Å=10⁻¹⁰m)

1 Å) .

$$\vec{a}=3\vec{i}, \vec{b}=3\vec{j}, c=1,5(\vec{i}+\vec{j}+\vec{k})$$
,
kus \vec{i} , \vec{j} ja \vec{k} on x-, y- ja z-telje suunalised ühikvektorid vastavalt (pikkusega

Joonestada elementaarrakk ja leida selle ruumala.

Tuleb siiski eristada kristallvõret ja kristalli struktuuri. Kristallvõre korral paiknevad võre sõlmedes punktid (kristallvõre on geomeetriline konstruktsioon). Reaalse kristalli struktuuri korral paiknevad sõlmedes aatomid või ioonid (vt joonis 2.4). Samuti peab märkima, et reaalse kristalli korral pole sugugi kõik kristallvõre sõlmed täidetud.



Joonis 2.4. Kahemõõtmeline Bravais võre koos erinevate baasi valikutega kristalli koostamiseks,.

Kuigi ühe primitiivse raku moodustavad 8 punkti, mis paiknevad raku tippudes, siis arvestame et iga tipp jagatakse kaheksa raku vahel. Seetõttu saame, et primitiivse raku korral on iga raku kohta

üks võre punkt – $8 \times \frac{1}{8} = 1$.



Joonis 2.5. Mõned lihtsad kuubilised struktuurid.



Joonis 2.6. CsCl ja NaCl struktuurid. Joonistelt paistab Na ja Cs ioonide suuruse suhteline erinevus.

Mõlemal juhul on tegemist lihtsa kuubilise struktuuriga, mille baas koosneb kahest aatomist.

Ioonilise kristalli võreenergia ehk kohesiivne energia ja Madelungi konstant

Teades NaCl kristallistruktuuri, võib leida elektrostaatilise energia kristallide sidumiseks, st võreenergia (vt alapunkt 1.2). NaCl paari kohta oli kohesiivne energia 5,1 eV. Milline on see kristalli korral? Arvutusteks eeldame, et Na ioon on kuubi keskel. Selle ümber on 6 Cl iooni,

kaugusel *a*=0,28 nm. Elektrostaatiline energia nendega on $-\frac{6e^2}{4\pi \epsilon_0 a}$. Kaugusel $a\sqrt{2}$ on 12

Na iooni. Nende tõttu on energia kasv $+\frac{12e^2}{4\pi\epsilon_0 a\sqrt{2}}$, edasi tuleb 6 Cl iooni kaugusel $a\sqrt{3}$,

seejärel 6 Na iooni kaugusel $a\sqrt{4}$, jne. Kokkuvõttes tuleb valemis (1.3)

$$U = -\frac{AZ_1Z_2e^2}{4\pi\epsilon R} + B\exp\left(-\frac{R}{\rho}\right), A \text{ väärtus:}$$

$$A = \frac{1}{6} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} + \dots , \qquad (2.3)$$

mis koondub A=1,74756. Suurust A nimetatakse Madelungi konstandiks ning see iseloomustab ioonilistes kristallides potentsiaalse energia suurust. Seega Na iooni korral on elektrostaatiline potentsiaalne energia

$$E_{Na} = -1,748 \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 a} = -M_d \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 a}.$$
 (2.4)

Ioonilisete kristallide korral võib Madelungi konstanti arvestada kui kahe osa summat. Näiteks NaCl korral siis A(NaCl) = A(Na+) + A(Cl-), 1,74756=1.0,87378+1.0,87378. CaF₂ korral $A(CaF2) = A(Ca^{2+}) + 2 A(F^{-})$. 5,03878=1.3,27612+2.0,88133.

Ühe mooli aine potentsiaalse energia leidmiseks tuleb ioonide paari (täpsemalt – baasi) energia korrutada Avogadro arvuga.



Joonis 2.7. Bravais struktuurid 3 mõõtmes.

2.3. Wigner-Seitzi ühikrakk

E.P.Wigner ja F.Seitz on pakkunud välja teise viisi elementaarraku valikuks, kusjuures selle elementaarraku ruumala on võrdne võrduses (2.2) antuga. Antud võre punkti Wigner-Seitzi ühikrakk on ruumi piirkond, mis on antud punktile lähemal kui ühelegi teisele võre punktile. Wigner-Seitzi primitiivraku konstrueerimise meetod on sama nii 2- kui ka 3-mõõtmelise võre jaoks. See meetod on järgmine:

1.Valige antud võre korral põhipunkt ja tõmmake sirged, mis ühendavad seda punkti tema kõigi lähemate punktidega.

2. Joonestage uued jooned (2-mõõtmelise võre korral) või tasandid (3-mõõtmelise võre korral), mis poolitavad algsed jooned ning on algsete joontega risti. Vähim pindala (2-ruumi korral) või ruumala (3-ruumi korral), mis antud meetodil saadakse, ongi Wigner-Seitzi ühikrakk. Wigner-Seitzi ühikrakk 2- ja 3-ruumis on antud joonisel 1.4.





b

Joonis 2.8. Wigner-Seitzi ühikrakud a) kahes ja b) kolmes mõõtmes.

2.4. Tihedaima pakendiga kristallstruktuurid

Alapunktis 2.2 tõime ära mõned lihtsamad struktuuri elemendid: lihtne kuubiline struktuur, ruumkesendatud (bcc) ja tahkkesendatud (fcc). Peale nende kuubliste struktuuride eristatakse ka tihedaima pakendiga struktuure (closed packed structure). Paljud metallid on just tihedaima pakendiga, mitte kuubilise struktuuriga. Üks põhjusi – metalliline side ei ole suunatud, teisalt – tihedaima pakendiga struktuuride korral on aatomite valentselektronide orbiitide kattumine suurem, seetõttu on elektronide delokaliseeritus maksimaalne ning sellise struktuuri moodustumisel eraldub rohkem energiat.

Kahemõõtmeliselt on tihedaima pakendiga struktuur toodud joonise 2.8. vasakpoolseimal joonisel – heksagonaalne struktuur. Järgmise kihi saame kui kerad asetada parasjagu alumise kihi aukudesse Kolmanda kihi asetamiseks on kaks võimalust: kas asetada sellistesse aukudesse, mis asetsevad esimese kihi aukude kohal või teist tüüpi aukudesse, mis ei asetse otseselt esimese kihi aukude kohal. Tähistades esimese kihi aatomid A, teise kihi aatomid B, siis esimesel pakendi juhul – heksagonaalse tihedaimalt pakendatud struktuuri korral paiknevad aatomid üksteise kohal nagu ABABAB, teisel juhul nagu ABCABC, st lihtsaima struktuuri moodustamiseks on vajalik kolm aatomite kihti. Teine struktuur on tegelikult tahkkesendatud kuubiline struktuur.



Joonis 2.8. Tihedaimalt pakendatud kerad heksagonaalses tihedaimalt pakendatud struktuuris (hcp) ning tahkkesendatud kuubilises struktuuris (fcc).

Mõlemal juhul hõlmavad kerad 74% ruumalast ning need on metallide korral üldlevinud struktuurid. 36 elementi kristalliseerub hcp ning 24 fcc struktuuris.

2.5. Kristallide struktuuri uurimine

Kristallide struktuuri kindlakstegemiseks on levinuimaks meetodiks röntgenkiirte difraktsioon. Joonisel 2.9 on toodud pilt röntgenkiirte difraktsioonilt kristallilt.

Röntgenkiirgus on ainega nõrgas vastastikmõjus, seetõttu saab röntgenkiirguse difraktsiooni kirjeldusel piirduda lihtsa hajumisega, st ainele (kristallile) langevad kiired ei haju rohkem kui üks kord. Eeldame, et röntgenkiirte allikas ja detektor asuvad uuritavast materjalist ehk proovist kaugel, st langevat ja hajuvat kiirgust võime käsitleda tasalainetena. Röntgenkiirguse difraktsioon avastati ja anti teoreetiline kirjeldus 1912.a. M. von Laue poolt, 1913.a. W.L Bragg ja W.H. Bragg tulid välja uue, alternatiivse kirjeldusega, mis oli Laue teooriast lihtsam.



Joonis 2.9. Röntgenkiirte difraktsioon kristallilt.

2.5.1. Bragg'i teooria

Bragg'id käsitlesid kristallilt hajuvat röntgenkiirgust kui proovile langevate kiirte peegeldust kristalli tasanditelt. Need tasandid võivad olla näiteks fcc või hcp moodustamise tasandid, või võivad olla CsCl korral näiteks Cs ja Cl vahelduvad tasandid. Joonisel 2.10 on toodud kristalli tasanditele langevate paralleelsete kiirte käigud. Selleks, et peegeldunud kiired võimendaksid teineteist, peab eri tasanditelt peegeldunud kiirte käiguvahe olema $2AB=n\lambda$, kus *n* on täisarv ning λ on kiirguse lainepikkus. Teisalt, jooniselt 2.10 on näha, et $\sin\theta=2d\sin\theta$, seega saame Bragg'i tingimuse

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad . \tag{2.5}$$

Kui see seos kehtib esimese ja teise tasandi vahel, siis kehtib see ka esimese ja kolmanda jne tasandite vahel. Röntgenkiirgus hajub mitte ainult esimeselt tasanditelt, vaid ka kristalli sügavusest, seetõttu on tekkivad maksimumid väga teravad. On muidugi ilmselge, et Braggi tingimus saab olla täidetud juhul, kui $\lambda < 2d$, st röntgenkiirguse lainepikkus peab olema lühem kui võre tasandite vaheline kaugus (aatomite vaheline kaugus).



Joonis 2.10. Kiirte käigu ja Braggi tingimuse konstrueerimine.

2.5.2. Võre tasandid ja Milleri indeksid

Braggi tingimus kehtib suvaliste paralleelsete tasandite korral, mitte ainult ülalnimetatud fcc ja hcp tasandite puhul. Defineerime nüüd täpsemalt – mis on tasand. Võre tasand defineeritakse kolme punkti abil, mis ei asu samal sirgel. Tänu kristalli sümmeetriale on sellel tasandil ühtlasi ka lõpmata palju punkte. Joonisel 2.11 on toodud erinevad võimalikud tasandid lihtsa kuubilise struktuuri korral.



Joonis 2.11. Võre tasandid koos Milleri indeksitega.

Võre tasandeid saab iseloomustada kolme täisarvu, nn Milleri indeksi abil. Need saadakse järgmiselt:

- 1) Leitakse tasandi lõikepunktid kristallograafiliste telgedega võre vektorite ühikutes. Näiteks $(1,\infty,\infty)$ vasakpoolseima kuubi juures toodud tasandi korral.
- 2) Leitakse nende arvude pöördväärtus. Nimetatud juhul on see siis (1,0,0).
- 3) Korrutades mingi kordajaga leitakse vähim täisarvude hulk, mis seda tasandit kirjeldab.

Selline kolmest täisarvust koosnev hulk võib siis tähistada iga antud võre tasandit. Tegelikult on röntgenkiirguse maksimumid nii teravad, et on praktiliselt võimatu seada ühte tasandisse kiirte langemis- ja peegeldumistasandit võre tasandi normaalvektoriga. Seetõttu kasutatakse kristallide struktuuri uurimisel mitte tervikkristalli, vaid nn pulbermeetodid – väikestest kristallikestest koosnevale pulbrile lastakse röntgenkiirgus, võib eeldada, et vähemalt osa kristallikestest paikneb

nii, et nende korral on langemis-, peegeldumiskiir ja pinna normaal samas tasandis.

2.5.3. Üldine difraktsiooniteooria

Braggi difraktsiooniteooria on sobiv kristallitasandite vahelise kauguse määramiseks, kuid see ei anna mingit informatsiooni näiteks võre baasist, st sellest – millest võre tegelikult koosneb. Selleks sobib üldisem, Laue teooria. Braggi teooria on Laue teooria erijuhtum.

Vaatame difraktsiooni füüsikalist protsessi. Röntgenkiirgus sagedusega ω langeb elektronidele, mis hakkavad võnkuma sama sagedusega ω . Seejärel kiirgavad elektronid uue, sama sagedusega footoni.

Elektromagnetilise tasalaine elektrivälja tugevuse vektor on

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)},$$
(2.6)

kus \vec{k} on lainevektor – laine levimise suunaline vektor pikkusega $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. k – lainearv, näitab mitu lainet mahub 2π pikkusühikusse. Mõõdetakse mitte otseselt elektriväljatugevust, vaid laine intensiivsust

$$I(\vec{r},t) = |\vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}| = |\vec{E}_0| \quad .$$
(2.7)

St, intensiivsus ei sõltu laine faasist.

Käsitleme juhtumit, mis on toodud joonisel 2.11. Röntgenkiirguse allikas asub punktis \vec{R} , kiiratud laine hajutatakse punktis \vec{r} ning registreeritakse punktis \vec{R}' . Kui laineallikas ning punkt, millele see langeb, on teineteisest kaugel, võib punkti \vec{r} langevat lainet käsitleda tasalainena, mille üldkuju kirjeldab võrdus (2.6). Edaspidi huvitab meid mõõdetava laine faasimuutus, seetõttu jätame kordaja \vec{E}_0 ära. Seetõttu võime kirjutada, et elektrivälja tugevus punktis \vec{r} ajahetkel *t* on

$$\vec{E}(\vec{r},t) \propto e^{i[\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})-\omega t]}$$
 (2.8)

Väike piirkond punktis \vec{r} (käsitleme punkti väikese piirkonnana, mis sisaldab endas piisavalt elektrone) tekitab tänu pealelangenud elektromagnetlainele hajunud laine, mis levib kõigis suundades, st – keralaine. Meid huvitab vaid see osa lainest, mis levib detektori \vec{R} ' suunas. Kiu detektor ning hajunud lainete allikas on teineteisest piisavalt kaugel, siis võib detektoris registreeritavat lainet käsitleda tasalainena. Nagu eeldasime, asub punktis \vec{r} väike piirkond dV, milles paiknevad laengud laengutihedusega $\rho(\vec{r})$ tekitavad lained. Tekitatud laine intensiivsus on ühelt poolt võrdeline pealelangeva intensiivsusega, teisalt elektronide laengutihedusega $\rho(\vec{r})$. Arvestame, et punkti \vec{R} ' langevad lained lainevektoriga \vec{k} ' (laine suund on muutunud, kuigi sagedus on jäänud samaks). Seega registreeritakse detektori poolt laine

$$\vec{E}(\vec{R}',t) \propto \vec{E}(\vec{r},t) \rho(\vec{r}) e^{i\vec{k}'(\vec{R}'-\vec{r})} = e^{i(\vec{k}'\vec{R}'-\vec{k}\vec{R})} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} e^{-i\omega t}.$$
(2.9)

Detektori poolt registreeritud laine leidmiseks tuleb integreerida üle ruumala *V*. Arvestame ka, et kuivõrd detektor on vaadeldavast ruumipiirkonnast väga kaugel, siis on lainevektor \vec{k}' kõigi *V*-s olevate punktide jaoks praktiliselt sama.

$$\vec{E}(\vec{R}',t) \propto e^{-i\omega t} \int_{V} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} dV.$$
(2.10)

Arvestasime ka, et $e^{i(\vec{k}'\vec{R}'-\vec{k}\vec{R})}$ ei sõltu \vec{r} -st. Kuivõrd enamasti määratakse taas vaid registreeritud laine intensiivsust, mitte elektrivälja tugevust, siis võime kirjutada

$$I(\vec{K}) \propto \left| \int_{V} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}\,')\vec{r}} dV \right|^{2} = \left| \int_{V} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} dV \right|^{2}.$$
(2.10)

Siin $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$, mis on hajutavasse piirkonda *V* sisenevate ja sealt väljuvate elektromagnetlainete lainevektorite vahe. Kuivõrd tegemist on elastse hajumisega, siis vektorite \vec{k} ja \vec{k}' pikkus on sama, erineb vaid suund.

Valem (2.10) on lõplik valem – seob detektori poolt registreeritava röntgenkiirguse intensiivsuse elektronide tihedusega. Kuivõrd elektronid paiknevad kristallid aatomituumade ümber, siis annab see informatsiooni ka kristallvõre kohta.

2.5.4. Pöördvõre

Pöördvõre mõiste lihtsustab perioodiliste struktuuride käsitlust ja kirjeldamist. Olgu meil tegemist Bravais võrega:

$$\vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + o\vec{a}_3. \tag{2.11}$$

Defineerime pöördvõre kui vektorite \vec{G} hulga, mille korral kehtib

$$\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi l \quad , \tag{2.12}$$

kus l on täisarv. Samaväärne sellega on nõue, et

$$e^{i\vec{R}\cdot\vec{G}} = 1.$$
 (2.13)

Võrdus (2.13) kehtib suvalise valitud võrevektori \vec{R} ning pöördvõre vektori \vec{G} korral. Võime kirjutada \vec{G} kolme vektori summana:

$$\vec{G} = m'\vec{b}_1 + n'\vec{b}_2 + o'\vec{b}_3 \quad , \tag{2.14}$$

kus *m*′, *n*′ ja *o*′ on täisarvud. Võib näidata, et ka pöördvõre on Bravais võre, mis on konstrueeritud võre vektoritest

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}.$$
(2.15)

Siit järeldub võre ja pöördvõre vektorite vaheline lihtne seos

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \,\delta_{ij}.\tag{2.16}$$

St, vektorid \vec{a}_i ja \vec{b}_i on samasuunalised ning nende pikkused erinevad 2π korda.

Teine võimalus pöördvõre interpretatsiooniks on neid käsitleda kui lainevektoreid, mis tekitavad tasalained Bravais võre perioodilisusega, sest kehtib seos

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = e^{i\vec{G}(\vec{R}+\vec{r})}.$$
(2.17)

Siis võib Milleri indeksid (i,j,k) määrata järgmiselt: Milleri indeksid defineerivad tasandi, mis on

risti pöördvõre vektoriga

$$i\vec{b}_1 + j\vec{b}_2 + k\vec{b}_3$$
 . (2.18)

2.5.5. Pöördvõre tähendus

Olgu meil tegemist ühemõõtmelise võrega ning *a* – võre punktide vaheline kaugus. Siis elektronide laengutihedus $\rho(x)$ on perioodiline funktsioon perioodiga *a*, st $\rho(x)=\rho(x+a)=\rho(x+na)$, kus *n* on täisarv. Perioodilise funktsiooni saab esitada Fourier' rea abil järgmiselt:

$$\rho(x) = C + \sum_{i=1}^{\infty} \left[C_n \cos\left(\frac{2\pi n x}{a}\right) + S_n \sin\left(\frac{2\pi n x}{a}\right) \right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_n e^{\frac{2\pi n x}{a}}, \qquad (2.19)$$

kus *C*, C_n , S_n on konstandid ning ρ_n on kompleksarvuline konstant, kusjuures $\rho_{-n}^* = \rho$ (viimane tingimus garanteerib, et summa oleks ikka reaalne funktsioon).

Ühemõõtmelisel juhul on võre, mille punktide vaheline kaugus on *a* pöördvõreks samuti punktide jada, mille vaheline kaugus on $\frac{2\pi}{a}$. St, et üldise pöördvõre vektori võib kirjutada järgmiselt:

$$g = n \frac{2\pi}{a} \quad , \tag{2.20}$$

kus *n* on täisarv. Needsamad vektorid ilmnevad ka võrduse (2.19) parempoolseima avaldise eksponendis. Ühemõõtmelise juhu jaoks võiks kirjutada (2.19) kui

$$\rho(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_n e^{i\vec{x}\vec{G}} .$$

Tegelikult on (2.19) summa perioodilistest funktsioonidest, mille periood vastab pöördvõre vektoritele, kusjuures nende funktsioonide kaaluks on ρ_n . Joonis 2.12 illustreerib neid ideid lähemalt näidates nii võret kui ka pöördvõret lõpmatu punktide ahelana. Samuti on toodud võre ja pöördvõre kui reaalne funktsioon ning Fourier kordajad vastavalt. Jooniselt võib näha, mis on eelisteks võre funktsiooni kirjeldamisele Fourier kordajate kaudu. Selle asemel, et anda laengutihedus $\rho(x)$ ette kõigi vahemikus $x \in [0, a]$ paiknevate x väärtuste jaoks, on Fourier kirjeldusel vaja vaid 3 arvu ülemise ning 5 arvu alumise graafiku jaoks. Arvestades, et $\rho_{-n}^* = \rho$, siis on ülemisel graafikul vaja tegelikult vaid 2 arvu ning alumisel 3 arvu.

Analoogiliselt saab perioodilise funktsiooni esitada kolmemõõtmelisel juhul. Siis võime esitada laengutiheduse järgmiselt:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{G} \rho_{G} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad . \tag{2.21}$$

Paneme nüüd laengutiheduse avaldise (2.21) mõõdetava röntgenkiirguse intensiivsuse avaldisse (2.10):

$$I(\vec{K}) \propto \left| \sum_{\vec{G}} \rho_G \int_V e^{i(\vec{G} - \vec{K}) \cdot \vec{r}} dV \right|^2 \quad .$$
(2.22)

Analüüsime nüüd lähemalt integraali alust avaldist. See esindab tasalaine funktsiooni lainevektoriga

 $\vec{G} - \vec{K}$. Suure kristalli korral (st, suur võrreldes üksiku aatomi mõõtmetega) integreeritakse üle paljude tippude ja lohkude ja seega keskmistatakse need välja. Erinevuseks on juhtum, mil

$$\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$$
 (2.23)

st punkti sisenevate ja selles väljuvate lainete lainevektorite vahe võrdub pöördvõre vektoriga. Sel juhul on integraali alune funktsioon võrdne ühega ning integraal võrdne kristalli ruumalaga *V*. Võrdust (2.23) nimetatakse Laue tingimuseks, see kirjeldab tingimust konstruktiivse interferentsi tekkeks.

Ülesanded II

1. Leida aatomite pakkimise efektiivsus lihtsa kuubilise võre, lihtsa heksagonaalse võre ning heksagonaalse tihepakendatud võre korral.

2. 1 keV energiaga elektronide kimp difrageerub õhukese polükristallilise metallikile läbimisel. Metallil on kuubiline struktuur võresammuga 1Å. Leida elektronide lainepikkus. Arvutada Braggi nurk esimest järku difraktsiooni maksimumi jaoks.

3. Keedusoola NaCl kristall on paigutatud lainepikkusega λ =0,5 Å röntgenkiirte ette. Milline on röntgenkiirte difraktsiooni esimese maksimumi jaoks Braggi nurk? NaCl kristall on lihtsa kuubilise võrega, selle tihedus on 2165 kg/m³.

III Tahkiste mehaanilised omadused

3.1. Mehaaniline pinge

Antud peatükis käsitleme tahkiste mehaanilisi omadusi ja piirdume isotroopsete tahkistega, st selliste tahkistega, mille korral rakendatud mehaaniline pinge ei sõltu kristallvõre suundadest.

Mehaaniline pinge σ on defineeritud järgmiselt:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad , \tag{3.1}$$

kus *F* on kehale mõjuv jõud ning *S* on keha ristlõikepindala (vt joonis 3.1a. Sõltuvalt jõu suunast eristatakse surve ja tõmbepinget. Keha vastab mehaanilisele pingele (edaspidi 'pinge') deformatsiooniga, siinkohal oleks parem iseloomustada seda suhtelise nihkega – keha pikkuse suhtelise muutusega: $\varepsilon = \Delta l/l$. Vastavalt valemile (3.1) on pinge mõõtühikuks N/m² ehk Pa. Kui jõud on risti pinnaga, siis nimetatakse pinget normaalpingeks.

Teine mehaaniline pinge on nihkepinge. Sel juhul on jõud suunatud piki pinda (joonis 3.1b). Pinget nimetatakse sel juhul tangensiaalpingeks. Tangensiaalpingest tekkivat deformatsiooni iseloomustab antud juhul nihkenurk α . Saab eristada ka näiteks väändepinget.



Joonis 3.1. a) Surve- ja tõmbedeformatsioon; b) Nihkedeformatsioon

Tahkise tüüpiline käitumine, st, suhtelise nihke suurus sõltuvana talle avaldatud pinge suurusest on toodud joonisel 3.2. Võib eristada 3 oluliselt erinevat piirkonda. Kui pinge on suhteliselt väike, siis on suhteline nihe võrdeline pinge suurusega (kehtib Hooke'i seadus), tegemist on elastse deformatsiooniga. Kui kehale rakendatav jõud eemaldada, siis keha võtab algse kuju. Mehaanilise pinge suurenemisel keha ei võta enam algset kuju (pikkust) pärast pinge lakkamist, keha pikkus võib vaid pisut väheneda (või suureneda kui algselt on tegemist kokkusurumisega), st tegemist on plastse deformatsiooniga. Siin võib eristada kolme piirkonda – esimene, mille korral keha suhteline nihe on väga väike võrreldes elastse deformatsiooni piirkonnaga; teine – kus pikenemine on suurem, toimub materjali 'kõvastumine' (work hardening), edasi ahenemine – mingis piirkonnas tekib nö 'kael' – keha ristlõikepindala väheneb mingis piirkonnas. Edasi toimub materjali katkemine ehk purunemine.



Joonis 3.2. Keha deformatsioon. Suhtelise pikenemise sõltuvus mõjuvast mehaanilisest pingest.

Paljude materjalide korral on plastse deformatsiooni osa praktiliselt olematu, selliseid materjale nimetatakse rabedateks (klaas, volfram, malm), teisi plastseteks, metallide korral – sepistatavateks (ductile).

3.2. Elastne deformatsioon

3.2.1. Elastse deformatsiooni makroskoopiline iseloomustus

Mehaanikast on tuntud Hooke'i seadus: kehale avaldatav jõud on võrdeline tema pikenemisega:

 $F = k \Delta l$. Keha jäikus sõltub keha pikkusest ja ristlõikepindalast ning materjalist: $k = \frac{YS}{l}$, kus *Y* on Young'i moodul. Pannes selle seose Hooke'i seadusesse, võime kirjutada ka teisiti: mehaanilise pinge ja suhtelise nihke suhet nimetatakse Young'i mooduliks:

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{S} \frac{l}{\Delta l} \quad . \tag{3.2}$$

Youngi moodul sõltub vaid materjalist, selle mõõtühikuks on Pa. Young'i moodul iseloomustab keha elastsust lineaarse pikenemise/lühenemise korral.

Analoogiliselt Youngi mooduliga saab defineerida keha jäikusmooduli

$$G = \frac{\tau}{\alpha} \quad , \tag{3.3}$$

kus $\tau = \frac{F}{S}$ on tangensiaalpinge ning α on nihkenurk.

Mehaanilise pinge rakendamisel tahkisele muutuvad üldjuhul ka tahkise mõõtmed, mis on risti mõjuva jõu sihiga (vt ka joonis 3.1a). Poissoni suhe *v* defineeritakse kui jõuga risti oleva suhtelise nihke suhe jõuga pikisuunalisse nihkesse:

$$\frac{\Delta l_2}{l_2} = \frac{\Delta l_3}{l_3} = -\nu \frac{\Delta l_1}{l_1} = -\nu \varepsilon.$$
(3.4)

Kuivõrd tegemist on isotroopse tahkisega, siis suhtelised nihked suundades *2* ja *3* on võrdsed. Saab näidata, et tahkise ruumala muut tänu deformatsioonile on

$$\Delta V = (1 - 2v) \Delta l_l l_2 l_3 \quad . \tag{3.5}$$

Seega ei saa Poissoni suhe olla suurem kui 0,5.

Mehaanilist pinget iseloomustavad erinevad konstandid on seotud omavahel järgmise seosega:

$$G = \frac{Y}{2(1+v)} \quad . \tag{3.6}$$

3.2.2. Mikroskoopiline iseloomustus

Lähtudes joonisel 1.1 toodud kahe aatomilise vahelise potentsiaali kujust, leidub tasakaaluline kaugus, x = a, mille korral potentsiaal on miinimumis. St, aatomite vaheline potentsiaalne energia on minimaalne. Teisalt, tuletis potentsiaalist, mis on võrdeline aatomite vahel mõjuva jõuga, on null. Kui aatomite vaheline kaugus x < a, väljastpoolt on rakendatud survejõudu, siis hakkab aatomite vahel mõjuma tõukejõud. Kui keha on välja venitatud, st x > a, siis hakkab aatomite vahel mõjuma tõukejõud. Kui keha on välja venitatud, st x > a, siis hakkab aatomite vahel mõjuma tõukejõud. Kui aatomite vaheline kaugus ei erine tasakaaluasendist a palju, siis võime potentsiaali arendada Taylori ritta:

$$\phi(x) = \phi(a) + \frac{d\phi(x)}{dx}\Big|_{x=a}(x-a) + \frac{1}{2} \frac{d\phi^2(x)}{dx^2}\Big|_{x=a}(x-a)^2 + \frac{1}{6} \frac{d\phi^3(x)}{dx^3}\Big|_{x=a}(x-a)^3 + \dots$$
(3.7)

Võrduse esimene liige annab potentsiaalse energia tasakaaluasendis ning see ei mängi jõu leidmisel mingit rolli. Teine liige on tänu tuletisele kohal x=a võrdne nulliga. Seega, et $F=-\frac{d\phi(r)}{dr}$, siis esimeses lähenduses $F \propto (x-a)$. St, jõu sõltuvus hälbest on lineaarne, mis on näha ka jooniselt 3.2. Kui deformatsioon on suurem, hakkavad rolli mängima ka (x-a) kõrgemad astmed ja seetõttu ei ole elastne deformatsioon enam lineaarne, elastsiskoefitsent hakkab sõltuma aatomite vahelisest tegelikust kaugusest. Näiteks – Youngi moodul hakkab sõltuma pingest. Üldjuhul sellist tahkiste käitumist siiski ei täheldata. Suurema enamuse tahkiste korral algab plastne deformatsioon enne kui keha on deformeerunud 1% võrra, seetõttu ei saa kõrgemad liikmed veel suurt rolli mängida.

Enamiku tahkiste jaoks on Youngi moodul üsna suur, 10-100 GPa suurusjärgus.

Materjal	Youngi moodul (GPa)
Kumm	0,01-0,1
Kile (polüetüleen)	0,2
Teflon	0,5
Polüstüreen	3-3,5

Tabel 3.1. Mõningate materjalide Young'i moodul.

Nailon	2-4
Tamm (piki kiudu)	11
Plii	20
Grafiit (risti tasandeid)	20
Magneesium	45
Alumiinium	69
Klaas	50-90
Titaani sulamid	105-120
Vask	117
Räni	185
Teras	200
Molübdeen	329
Volfram	400-410
Ränikarbiid (SiC)	450
Volframkarbiid (WC)	450-650
Nanotorud	1000
Grafiit (piki tasandeid)	1000
Teemant	1220

Grafiidi korral ilmneb, et sõltuvalt mehaanilise pinge sihist – kas piki või risti sp² tasanditega – on Youngi moodul erinev.

3.3. Plastne deformatsioon

Vaatame nüüd lähemalt deformatsiooni plastset osa. Täpsemalt – uurime lähemalt, mis toimub elastsest plastsesse deformatsiooni üleminekupunkti läheduses. Vastavat pinget nimetatakse *voolavuspingeks*. Nagu on katsetest selgunud, on voolavuspiir ja plastne deformatsioon seotud suuresti kristalli defektidega.

Vaatame nüüd lähemalt, lähtudes aine atomaarsest käsitlusest, mis juhtub elastse deformatsiooni lõpp-punkti läheduses. Selleks analüüsime juhtumit, kus kehale on rakendatud nihkepinge. Joonisel 3.3a on heksagonaalse kristalli puhul näha kahe järjestikuse aatomite tasandid. Kristallile on rakendatud nihkepinge., mis viib deformatsioonini nihkenurga α võrra. Tänu nihkumisele on aatomid tõusnud oma sügavaimast asendist (rahuolekust, potentsiaaliaugu põhjast) ülespoole. Väikeste nihkenurkade korral (vt joonis 3.3b)

$$\alpha \approx \tan \alpha = \frac{x}{a}$$

.

Paneme selle jäikusmooduli *G* avaldisse (3.3):

$$\tau = G \alpha \approx G \frac{x}{a} \quad . \tag{3.8}$$

Jooniselt 3.3c võime öelda, et kui *x*=*b*, siis on aatomite tasand saavutanud taas stabiilse oleku.



Joonis 3.3. Mehaanilise pinge hindamine tahkise nihkel.

Jooniselt 3.3c on näha, et kui nihe *x* läheb suuremaks kui *b*, siis saavutavad aatomid uue tasakaaluasendi, nihkepinge samal ajal väheneb taas nullini. Seega on nihkepinge τ perioodiline funktsioon nihkest *x*:

$$\tau = C \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right),\tag{3.9}$$

kus $C = \tau_{max}$ on maksimaalne nihkepinge väärtus. Nagu näha, on see saavutatud juhul, kui $x = \frac{b}{4}$. Seega, kui rakendatav nihkepinge on suurem *C*-st, siis hakkavad aatomite kihid üksteise suhtes nihkuma ja tahkist on võimalik plastselt deformeerida. Kui *x* on väike, siis

$$\tau \approx C \frac{2\pi x}{b}$$

Arvestades, et seost (3.8), saame siis

$$\frac{Gx}{a} \approx C \frac{2\pi x}{b},$$

millest tuleneb, et

$$\tau_{max} = C = \frac{Gb}{2\pi a} = \frac{G}{\sqrt{3\pi}} \quad . \tag{3.10}$$

kus arvestasime, et $a=b\sqrt{3}/2$. Seos (3.10) võimaldab meil hinnata pinget, millest suurema korral elastne deformatsioon läheb üle plastseks, lähtudes jäikusmoodulist *G*. Tuleb tõdeda, et kuivõrd antud tuletuskäik on läbiviidud ühemõõtmelisel juhul, siis võime nii hinnata vaid pinge suurusjärku, mitte leida täpset väärtust.

Tegelikult on mõõdetud suurused kriitilise pinge jaoks sadu või tuhandeid kordi väiksemaid valemi (3.10) põhjal leitavast. Põhjus on selles, et antud hinnangu korral on arvestatud, et kristall oleks

ideaalselt korrapärane. Tegelikult mõjutavad tahkiste mehaanilisi omadusi suuresti erinevat tüüpi defektid.

3.4. Defektid

Defektid võib laiemalt jagada kaheks: punktdefektid, mida käsitletakse lähemalt alapunktis 3.5 ning dislokatsioonid. Viimaseid saab illustreerida vaid kolmemõõtelisel juhul. Siis, kui aatomite kihtide vahele on tunginud osaliselt täiendav aatomite kiht, nimetatakse defekti servdislokatsiooniks.



Joonis 3.4. Servdislokatsioon.

Servdislokatsiooni puhul on aatomite ahela struktuur muutunud – dislokatsiooni läheduses on aatomite vahelised kaugused tänu defektile suurenenud.

Teine oluline dislokatsioon on vintdislokatsioon. Sel puhul on ühest kohast aatomite tasandid 'väändunud' (vt joonis 3.5). Ka vintdislokatsiooni puhul on defekti läheduses paiknevate aatomite kaugused muutunud.



3.5. Vintdislokatsioon.

Servdislokatsioonid on üks põhjusi, miks tahkised on plastsemad madalamatel nihkepingetel, kui võiks eeldada valemi (3.10) kohaselt. Nihkejõu rakendamisel hakkavad dislokatsioonid nihkuma (vt joonis 3.6). Kuivõrd aatomite vahelised kaugused dislokatsiooni läheduses on normaalsest suuremas, siis jõud, mis üritavad aatomite kihti paigal hoida, on väiksemad võrreldes ideaalse struktuuriga kristalliga. Seetõttu viib plastse deformatsioonini väiksem pinge (suurusjärgus 10⁶ Pa) ning deformatsioon ise tähendab dislokatsioonide nihkumist kuni tahkise ääreni välja.



Joonis 3.6. Servdislokatsiooni nihkumine tahkisele rakendataval nihkepingel. Peale puhaste dislokatsioonide mängivad suuremat rolli ka kombineeritud dislokatsioonid.

3.5. Punktdefektid ja nende kontsentratsioon

Punktdefektid võib jagada järgmiselt:

1) Lisandaatomid. Lisandaatomiteks võivad olla nii sama aine kui ka mingi teise aine aatomid.

- asendusaatom – võõraatom paikneb originaalses võres originaalse aatomi asemel;

- vahelisandaatom – siin on kaks võimalust; võõraatom on originaalse võre aatomite vahel või – originaalaatom on korrapärase võre aatomite vahel;

2) Vakantsid – võrest on aatomid puudu.



Joonis 3.7. Punktdefektid. a) võõraatom originaalvõres, b) võõraatom originaalvõre vahel, c) originaalaatom võre vahel, d) vakants – puuduv aatom.

Vakantsi puhul on võrest tavaliselt puudu elektriliselt neutraalne aatom. Kuid on ka teisi võimalusi. Nn Shottky defektideks nimetatakse defekte, mille korral on anioonide ja katioonide vakantsid tasakaalus. St, eraldi võttes on vakantsidest puudus kas positiivselt või negatiivselt laetud ioon, kuid kristallist tervikuna on vastavad vakantsid võrdsed ning kristall tervikuna seega neutraalne.

Frenkeli defektideks nimetatakse defekte, mille korral on vakantside ja lisandite arv võrdne. Sel juhul on tegemist nii lisandaatomitega (nii originaalaatomid kui ka võõraatomid) kui ka vakantsidega.

Saab näidata, et punktdefektide kontsentratsioon ei ole null isegi ideaalse kristalli korral.

Vaatleme lähemalt vakantside olemasolu. Tahkis on tasakaaluolekus, kui tema (Helmholtzi) vaba energia on minimaalne. Vaba energia *F* on defineeritud järgmiselt:

$$F = U - TS \quad , \tag{3.11}$$

kus U – siseenergia, T – temperatuur, S – entroopia. Vaba energia on töö, mida süsteem saab teha konstantsel temperatuuril (pöörduva protsessi käigus). Siin peab arvestama, et defektide tekitamiseks on vaja energiat (energiat on vaja, et võtta aatom kristalli keskelt ning transportida mujale). Teisalt, kui aatomite ahelast üks aatom välja võtta, siis järgi jäänud aatomite võnkumiste energia muutub. Lisaks sellele saab vaba energia muutuda ka tänu entroopia muutusele – soojusliku entroopia muut tänu võnkeenergia muudule ning aatomite asendiga seotud entroopia muut.

Olgu meil aatomite koguarv võres *N*, vakantside arv *n*. Kui ühe defekti tekitamiseks vajalik energia on U_v , siis siseenergia kogumuut on $\Delta U = n \cdot U_v$. Kui ideaalse kristalli siseenergia on U_{id} , siis mitteideaalse kristalli siseenergia on

$$U=U_{id}+nU_{v}$$

Ideaalses kristallis on kristalli soojuslik entroopia

$$s_{id} = 3Nk \left[1 + \ln \frac{kT}{hf} \right], \tag{3.12}$$

kus *k* on Boltzmanni konstant, *h* – Plancki konstant ning *f* – aatomite võnkesagedus. Kordaja 3 on tänu kolmele võimalikule võnkesihile. Mitteideaalses kristallis on sihis, kuhu on tekkinud vakants, võnkesagedus vähenenud – see on f' < f. Olgu meil vakantsi ümber *x* aatomit. Siis need aatomid võnguvad uue sagedusega – f'. Seega, vana sagedusega võnkuvate aatomite arv on nüüd *N*-*n* ning uuega *nx*.

Koguentroopia on nüüd siis

$$s = 3nxk\left[1 + \ln\frac{kT}{hf'}\right] + (3N - 3nx)k\left[1 + \ln\frac{kT}{hf}\right] .$$

Entroopia muut on siis

$$\Delta s_{sooj} = 3n \times k \ln \frac{f}{f} = nk \ln \left(\frac{f}{f}\right)^{3x} .$$
(3.13)

Konfiguratsiooni muutusega seotud entroopia on

$$s = k \ln W = k \ln \left[\frac{N!}{(N-n)! n!} \right], \tag{3.14}$$

kus *W* on antud termodünaamilise oleku statistiline kaal.

Arvestades, et tasakaaluolekus peab vaba energia olema minimaalne, st

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 \quad ,$$

saame

$$\frac{n}{N} = \left(\frac{f}{f}\right)^{x} e^{-\frac{E_{y}}{kT}}.$$
(3.15)

Ülesanded III

1. Kui suur peab olema rõhk, et tahkis pressida 3 korda tihedamaks võrreldes tema tavalise tihedusega?

2. Materjali Youngi moodul on 200 GPa ning Poissoni suhe on 0,3. Leida, milline on vajalik tangensiaalpinge, et seda keha kallutada 1° võrra (vt joonis 3.1b), kui keha ristlõikepindala on 0,01m²? Milline on antud juhul vajalik deformeeriv jõud? Kui suurt jõudu läheb vaja selle keha väljavenitamiseks 1 mm võrra, kui selle keha pikkus on 10 cm? Kas keha hakkab purunema, kui purunemispiir on 500 MPa?

3. Leida, milline on metalli kristallvõres olevate defektide osakaal temperatuuridel 100K ning 1000K, kui antud metalli vakantsi loomise energia on 0,6 eV.

IV Võre soojuslikud omadused

4.1. Võre vibratsioonid

4.1.1 Lihtne harmooniline ostsillaator

Vaadates võres olevat aatomit potentsiaaliaugus, võib selle liikumist lihtsaimal kujul kujutada ette ostsillaatori võnkumisena. Kui tahkises on *N* aatomit, siis võnkeid tahkises saab kirjeldada lihtsalt kui *3N* sõltumatut võnkumist. Selline lihtsustatud pilt aitab mitmeid küsimusi lahendada.

Kui aatomile mõjuv jõud on võrdeline aatomi kaugusega tasakaaluasendist *x*, siis saame liikumisvõrrandi

$$M \frac{d^{x}}{dt^{2}} = -\gamma x , \qquad (4.1)$$

kus m on võnkuva aatomi mass ning γ võrdelisustegur. Võrrand (4.1) viib harmoonilise võnkumiseni (nurk)sagedusega

$$\omega = \sqrt{\frac{\gamma}{M}} \quad . \tag{4.2}$$

Ühemõõtmelise ostsilaatori energia on kineetilise ja potentsiaalse energia summa

$$E = \frac{1}{2}M v^{2} + \frac{1}{2}\gamma x^{2} \quad . \tag{4.3}$$

Eeldades, et tegemist on klassikalise liikumisega, saame võnkeamplituudi hinnata kasutades statistilise mehaanika tasakaaluteoreemi. Vastavalt sellele teoreemile vastab igale üldistatud impulsi või koordinaadi ruudule Hamiltoni funktsioonis (koguenergias) vastab süsteemi keskmine energia $k_B T/2$. Antud juhul tähendab see, et ostsillaatori keskmine energia on $k_B T$. Kui ostsillaatori hälve on maksimaalne, siis saame

$$\frac{1}{2}\gamma x_{max}^2 = k_B T \quad . \tag{4.4}$$

Siit saame avaldada ostsillaatori võnkeamplituudi:

$$x_{max} = \sqrt{\frac{2k_BT}{\gamma}} \quad . \tag{4.5}$$

Üldjuhul on võnkeamplituud väga väike võrreldes aatomite vahelise kaugusega.

4.1.2. Lõpmata pikk aatomite ahel. Üheaatomiline ühikrakk

Käsitleme siin kristallina lõpmata pikka aatomite ahelat, milles ühikrakus on üks aatom. Eeldame, et aatomid võivad sooritada vaid ahela pikisuunalisi võnkumisi. Ühikraku pikkus on *a*, seega pöördvõre vektori pikkus on $\frac{2\pi}{a}$. Aatomeid võime vaadelda üksteise kinnitatutena nö vedrudega, mille jäikus on γ . Kui vaatleme vaid aatomi vastastikmõju tema lähimate naabritega, siis saame *n*-nda aatomi jaoks liikumisvõrrandi

$$M \frac{d^{2} u_{n}}{dt^{2}} = -\gamma (u_{n} - u_{n-1}) + \gamma (u_{n+1} - u_{n}) \quad \text{ehk}$$

$$M \frac{d^{2} u_{n}}{dt^{2}} = -\gamma (2 u_{n} - u_{n-1} - u_{n+1}),$$
(4.6)

kus u_n on *n*-nda aatomi hälve tasakaaluasendist (ehk lihtsalt hälve edaspidi), vt ka joonis 4.1. Selle võrrandi lahendit otsime kujul (ehk laine kujul) $u_n = u e^{i(kan - \omega t)}$, kus $k = 2\pi/\lambda$ on ühemõõtmeline lainevektor ning λ on lainepikkus. Pannes selle lainevõrrandisse (4.6), saame

 $-M \omega^2 e^{i(kan-\omega t)} = -\gamma (2 - e^{-ika} - e^{ika}) e^{i(kan-\omega t)} = -2\gamma (1 - \cos ka) e^{i(kan-\omega t)}$ (4.7) Et see võrdus kehtiks, saab siit

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2\gamma(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{\gamma}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad .$$
(4.8)

 $\omega(k)$ on näha ka joonisel 4.1. Võrrandi (4.7) lahend koos võrdusega (4.8) kirjeldab piki võret levivat lainet. Antud laine faasikiirus v on ω/k ning rühmakiirus $d \omega/d k$. Seost (4.8), mis seob omavahel sageduse ja lainevektori nimetatakse dispersioonseoseks. Kui k on väike, siis



Joonis 4.1. Üleval – ühemõõtmeline aatomite ahel, üks aatom ühikraku kohta. All – lubatud võnkumised sagedusega $\omega(k)$.

Väikese lainevektori *k* piir vastab suurele lainepikkusele. Sel juhul on lainepikkus suur ning laine levib nagu pidevas elastses keskkonnas. See kirjeldus vastab helilaine levimisele. Lühim võimalik lainepikkus on $\lambda = 2a$, st $k = \pi/a$. Sel juhul on rühmakiirus null (energiat edasi ei kanta) ning tegemist on seisulainega.

Ülaltoodud kirjelduse abil on võimalik kirjeldada kõigi ühemõõtmelises ahelas olevate aatomite võnkumist, kuigi lähtusime ainult ühest rakust ja kasutades võre perioodilisust. Tänu $\omega(k)$

perioodilisusele – teades ω sõltuvust *k*-st vahemikus kuni $\frac{2\pi}{a}$, teame seda kõikjal. Seda tänu kahele asjaolule – võre sümmeetriale ja lõpmatusele. Vahemikku $k = -\pi/a$ kuni $k = \pi/a$ nimetatakse esimeseks Brillouini tsooniks ja selle laius vastab parasjagu pöördvõre laiusele. Üldisema pöördvõre korral defineeritakse Brillouini tsoon kui piirkond, mille punktid on

nullpunktile (või valitud pöördvre punktile) lähemal kui teistele pöördvõre punktidele. Esimene Brillouini tsoon vastab Wigner-Seitzi ühikrakule pöördvõre ruumis.

4.1.3. Kaheaatomiline ühikrakk

Skitseerime siin ka võnkumised kaheaatomilise ühikraku korral. Olgu võrekonstant *b*. Üks aatom asub nullpunktis, teine esimesest kaugusel *b*/2 (vt joonis 4.2). Pöördvõre konstant on $2\pi/b$. Analoogiliselt võrrandiga (4.6) saab kirjutada kummalegi aatomile mõjuvad jõud:

$$M_{1} \frac{d^{2} u_{n}}{dt^{2}} = -\gamma (2 u_{n} - v_{n-1} - v_{n}), \qquad M_{2} \frac{d^{2} v_{n}}{dt^{2}} = -\gamma (2 v_{n} - u_{n} - u_{n+1}), \qquad (4.9)$$

kus u_n ja v_n on ühikraku esimese ja teise aatomi hälbed. Analoogiliselt üheaatomilise ühikrakuga otsime lahendeid kujul $u_n(t) = u e^{i(kbn-\omega t)}$ ning $v_n(t) = v e^{i(kbn-\omega t)}$. Saab näidata, et võrrandisüsteemil (4.9) leidub lahend, kui sagedus on

$$\omega^{2} = \gamma \left(\frac{1}{M_{1}} + \frac{1}{M_{2}}\right) \pm \sqrt{\gamma \left(\frac{1}{M_{1}} + \frac{1}{M_{2}}\right)^{2} - \frac{4}{M_{1}M_{2}} \sin^{2}\frac{kb}{2}} \quad .$$
(4.10)

Analoogiliselt üheaatomilise võre juhtumiga on ka nüüd sagedus perioodline funktsioon *k*-st. Erinevusena tuleb märkida, et lahendil on kaks haru, nö kõrgete sageduste ja madalate sageduste juht (vt joonis 4.2). Lahend, mis läheb nulliks väikeste *k*-korral , nimetatakse akustiliseks haruks. See vastab akustiliste lainete levikule kristallis. Teine haru, millel on lõplik sagedus, kui k=0, nimetatakse optiliseks haruks. See vastab võnkumistele, mil kaks ühikrakus olevat aatomist võnguvad vastasfaasis. Kui 2 aatomit rakus on erinevate laengutega, vastaks see laetud dipooli võnkumisele, mis võib olla seotud välise valguse poolt häiritustega.



Joonis 4.2. a) Kaheaatomilise võre aatomite hälbed. b) Võnkumise sageduse sõltuvus lainevektorist.

4.1.4. Lõplik aatomite ahel

Reaalsetes kristallides on tegemist lõpliku, kuigi väga pika aatomite ahelaga. Seega, tuleb panna piirang pikkusele ning anda ette ääretingimused. Näiteks – äärel, st ahela otstses olevad aatomid on paigal. Selline ääretingimus viib seisulaineteni. Füüsikaliselt on ka see lahend õige, kuid ei ole sobiv näiteks soojuse leviku kirjeldamiseks. M. Born ja T von Karman soovitasid 1912. a. N aatomist koosneva ahela jaoks ääretingimusi kujul

$$u_{N+n}(t) = u_n(t) \quad . \tag{4.11}$$

See piirang oleks analoogiline juhuga, kui lõpliku aatomite ahela üks ots oleks kinnitatud teisega. Seetõttu nimetatakse seda tingimust ka tsükliliseks ääretingimuseks või perioodiliseks ääretingimuseks. 3-mõõtmelisel juhul oleks sellist otste kinnitust raske ette kujutada, pigem võiks eeldada, et kristalli otsaga on ühendatud teine, analoogiline kristall (jne). Borni-von Karmani ääretingimus viib võimalike lainevektori väärtuste *k* piiramiseni. Ääretingimus tähendab, et

$$e^{ikan} = e^{ika(N+n)} \quad . \tag{4.12}$$

Seega

$$e^{ikNa} = 1 \tag{4.13}$$

ja siit saame võimalikud väärtused *k* jaoks:

$$k = \frac{2\pi}{aN} m \quad . \tag{4.14}$$

kus *m* on täisarv. Arvestades, et sagedus on *k*-st perioodiline funktsioon ning võttes Brillouini tsooni laiuse $2\pi/a$ ja *k* võimalikke väärtusi on *N*. Täisarvu *m* jaoks saame tingimuse -N/2 < m < N/2. Joonisel 4.3 on toodud lubatud *k* väärtused ja neile vastavad lubatud võnkesagedused lõpliku võre korral kui *N*=10.



Joonis 4.3. Võnkumise spekter lõpliku aatomitega N=10 võre korral. Pidev joon näitab lõpmata pika aatomite ahela võnkumiste spektrit (sageduse sõltuvust lainevektori pikkusest), punktid näitavad lõpliku ahela korral lubatud võnkumiste sagedusi.

Võttes N vaba aatomit, mis võivad liikuda vaid ühes mõõtmes, siis on igal aatomil üks vabadusaste. Kui paneme need aatomid ühisesse ahelasse, siis vabadusastmete arv säilub, seega saame *N* erinevat võnkumist. Need on niinimetatud normaalmoodid. Sellist käsitlust võib üldistada kaheaatomilise ühikrakuga lõpliku võre juhule. Kui meil on *N* ühikrakku, siis on meil ka *N* erinevat lainevektorit *k*. Kuid nüüd vastab igale *k*-le kaks võnkumist: akustiline ja optiline haru. Formaalselt tähendab see, et kui meil on *N* aatomist koosnev ahel, siis sellele vastab *N* harmoonilise ostsillaatori võrrandit erinevate nurksagedustega ω .

4.1.5. Kvantiseeritud võnkumised, foononid

Siiani pole me käsitlenud võre võnkumiste kvantiseeritud iseloomu, kuid see on üsna oluline näiteks soojusmahtuvuse iseloomustamiseks. Kui tegemist on ühe harmoonilise ostsillaatoriga, mida kirjeldab võrrand (4.1), siis on energiatasemed kvantiseeritud järgmiselt:

$$E_{l} = \left(1 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad , \tag{4.15}$$

kus $\omega = \sqrt{\gamma/M}$ ning l = 0, 1, 2, ... Lubatud energiatasemed on toodud joonisel 4.4. a).

Kuivõrd *N* aatomist koosnevat süsteemi saab käsitleda *N* harmoonilise ostsillaatorina, igaüks erineva lainevektoriga $k = \frac{2\pi m}{aN}$ ning erineva sagedusega $\omega(k)$. Sellise süsteemi korral on kvantiseeritud energiatasemed

$$E_{l}(k) = \left(l + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega(k) \quad . \tag{4.16}$$

Selle seose järgi võime *k* interpreteerida kui kvantarvu sarnaselt *l*-le. Ka *k* võib omandada vaid diskreetseid väärtusi ning seega eristada erinevaid ostsillaatoreid. *k* ja *l* kombinatsioon kirjeldab kristalli võnkeolekut.



Joonis 4.4. a) Võimalikud energiatasemed ühe ostsillaatori korral; b) võimalikud energiatasemed *N* ostsillaatori korral.

Siiani sidusime võnkumise konkreetse aatomi võnkumisega ühe- või paljuaatomilises süsteemis. Nüüd võib käsitleda võnkumise normaalmoode, milles osalevad kõik aatomid. Kuigi (4.16) kirjeldab paljude harmooniliste ostsillaatorite energiatasemetega, siis ei ole need võnkumised enam seotud konkreetsete aatomitega, vaid selles osalevad kõik aatomid. Ühte selle ostsillaatorite spektri ergutust nimetatakse foononiks.

Foononi kontseptsioon on sarnane foononi mõistega. Foononeid võib käsitleda kui laineid, kuid ka kui osakesi, mis kannavad energiat. Näiteks soojusjuhtivuse kirjeldamise juures on vajalik just foononite käsitlemine osakestena. Foononid ja footonid on sarnased ka selles mõttes, et mõlemad on käsitletavad bosonitena, st et nad ei allu Pauli keeluprintsiibile. See on oluline tahkiste soojusmahtuvuse käsitlemisel tuginedes kvantstatistikale.

4.1.6. Kolmemõõtmelised tahkised

Üldistus kolmemõõtmelisele juhtumile on üldiselt sarnane sellega, mis oli üleminekul üheaatomilisest ühikrakust kaheaatomilisse ühikrakku. Kuid arvestada tuleks nüüd, et tegemist on 3 mõõtmega. Seega, näiteks kaheaatomilise ühikraku korral kolmes mõõtmes tuleks meil kahe võrrandi asemel 6 võrrandit, mille lahendamine tähendaks 6-realise determinandi leidmist. Tulemuseks saame 6 võnkumise sagedust, milles on 3 akustilist (üks pikisuunaline ja 2 ristisuunalist polarisatsiooni) ja 3 optilist moodi. Ühemõõtmeline lainevektor *k* muutub reaalseks lainevektoriks \vec{k} , millel on kolm komponenti. Lihtsa kuubilise kristalli korral, millel on võrekonstant *a* kõigis

kolmes suunas ning igas suunas on *N* aatomit, on lainevektor antav järgmiselt:

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{a N} (n_x, n_y, n_z) = \left(\frac{n_x 2\pi}{L}, \frac{n_y 2\pi}{L}, \frac{n_z 2\pi}{L}\right) , \qquad (4.17)$$

kus n_x , n_y , n_z on täisarvud ning *L* on makroskoopilise kristalli küljepikkus.

Analoogiliselt 1-mõõtmelise juhuga võib ka siin piirduda võnkumise olekute käsitlusel esimese Brillouini tsooniga. Brillouini tsoon on piirkond pöördvõre ruumis, mis on antud pöördvõre punktile (või nullpunktile) lähemal kui teistele pöördvõre punktidele. Kolmemõõtmelisel juhul on saaks Brillouini tsooni joonestada kolmes mõõtmes, mis on üldjuhul üsna keeruline. Näiteks tahkkesendatud (fcc) kristalli korral on selleks oktaeeder (vt joonis 4.5). Tähega Γ tähistatakse sageli Brillouini tsooni keskpunkti, ka teised kõrgema sümmeetriaga punktid on sageli eritähistega tähistatud. Joonisel 4.5 on toodud foononi dispersioon (energia sõltuvus *k*-st) piki erinevaid suundi pöördvõre ruumis alumiiniumi ja teemanti korral.

Nii alumiiniumil kui ka teemantil on fcc Bravais võre struktuur, kuid teemantil on kaks aatomit ühikraku kohta. Seetõttu ilmneb teemantil lisaks akustilistele foononitele ka optilised foononid – foononid, millel on $\Gamma = 0$ korral lõplik energia.



Joonis 4.5. Foononi dispersioon alumiiniumis ja teemantis piki erinevaid sihte pöördvõre ruumis.

Võre võnkumise sagedusi saab hinnata elastsuskonstantide järgi. Kahe aatomi vahel olevat võnkumist iseloomustav jäikus on tihedalt seotud Youngi mooduli mikroskoopilise päritoluga. Võtame mudeli, mis on toodud joonisel 4.6.



Joonis 4.6. Lihtsustatud mudel aatomite vahelist võnkumist iseloomustava jäikuse tuletamiseks Youngi moodulist.

Kui tahkist venitada, siis on mehaaniline pinge

$$\sigma = \frac{F}{a^2} \quad . \tag{4.18}$$

Teisalt, kui iga ühikrakku venitatakse välja *x* võrra, siis $F = \gamma x$, seega

$$\sigma = \frac{\gamma x}{a^2} \quad . \tag{4.19}$$

Subteline nihe on $\varepsilon = x/a$ ning Youngi moodul

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\gamma x}{a^2} \frac{a}{x} = \frac{\gamma}{a} \quad . \tag{4.20}$$

Järelikult saab Youngi moodulist arvutada jäikuse ning jäikusele vastava võnkesageduse. Leitud sageduse võrdlemisel eksperimentaalsetega ilmneb järgmine tõsiasi: mõõdetua leitakse terve sageduste spekter 0-st kuni kõrgeima sageduseni $2\sqrt{\gamma/M}$ (vt (4.8)), mis vastab joonisel 4.6 toodud situatsioonile. Võib väita, et õige sagedus on see, mille saame, kui vaid üks aatom võngub ja

ülejäänud on paigal. Seega, jäikus sellise liikumise korral peaks olema 2γ , mistõttu võre võnkesagedus on $\sqrt{2\gamma/M}$, seega $\sqrt{2}$ väiksem kui suurim võresagedus tahkises. Võrreldes sagedusi, mis on saadud Youngi moodulist ning aatomitevahelisest kaugusest mõõdetud energiatega (jagatud $\sqrt{2}$), võib öelda, et kokkulangevus on üsna suur. Seega võib öelda, et harmoonilise ostsillaatori käsitlusest lähtuv võnkumiste kirjeldus annab tahkise korral häid tulemusi. Tabeli 4.1 toodud tulemuste võrdlemisel – plii ja teemanti korral võib öelda, et kuivõrd teemantis on aatomitevahelised sidemed nõrgemad kui pliis, teisalt teemanti aatomid on kergemad, siis võresagedused on suuremad kui plii korral.

	Teemant	Plii
Ühe aatomi mass	12 u	207 u
Youngi moodul	1000 GPa	15 GPa
ω _{arv}	9.10^{13}	$4 \cdot 10^{12}$
ω _{mõõd}	$1,8 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{12}$

Tabel 4.1. Tahkiste puhul mõõdetud võresagedused ning Youngi moodulist arvutatud võresagedused.

4.2. Võre soojusmahtuvus

Klassikaline statistiline füüsika kirjeldab küllalt hästi isolaatorite soojusmahtuvust toatemperatuuril, kuid mitte madalatel temperatuuridel ning metallide korral. Klassikalise statistika mudelis eeldatakse, et metallidel peaks olema kõrgem soojusmahtuvus kui isolaatoritel tänu vabade eelktronide olemasolule, kuid tegelikult on toatemperatuuridel metallide ja isolaatorite soojusmahtuvused sarnased. Gaaside korral eristatakse soojusmahtuvust konstantsel rõhul ning soojusmahtuvust konstantsel ruumalal. Tahkiste korral on soojuspaisumine väga väike võrreldes ruumala suurenemisega gaasi korral, seetõttu võetakse need võrdseks.

Klassikalise füüsika seisukohalt on tahkises iga vabadusastme kohta energiat $\frac{k_BT}{2}$. Arvestades siin nii koordinaadi kui ka impulsiga seotud vabadusastmeid, mida ühel ostsillaatoril on 3-mõõtmelises ruumis 3 kumbagi, saame, et ühe ostsillaatori keskmine energia on $3k_BT$. Ühe mooli tahkise soojusmahtuvus on siis $C = \frac{dQ}{dT} = 3R = 24,9J/K$ sõltumata materjalist ning temperatuurist. Seda seost nimetatakse Dulong-Petit' seaduseks. Tabelis 4.2 on toodud mõningate tahkiste soojusmahtuvused. Need tulemused on küllalt heas kooskõlas toatemperatuuril teoreetilise väärtusega, kuid näiteks vedela lämmastiku temperatuuril ei ole mingit kooskõla enamuse metallide korral.

Tabel 4.2. Molaarsoojus (J/K) erinevate materjalide korral kahel erineval temperatuuril.

Materjal	77K	273K
Vask (Cu)	12,5	24,3

Alumiinium (Al)	9,1	23,8
Kuld (Au)	19,1	25,2
Plii (Pb)	23,6	26,7
Raud (Fe)	8,1	24,8
Teemant	0,1	5,2

4.2.1. Einsteini mudel

Einstein võttis oma mudeli loomisel teooria, mis käsitleb võnkumisi tahkises kvantteooria järgi. Võnkumisi tahkises kirjeldavad sõltumatud harmoonilised ostsillaatorid, millel kõigil on sama sagedus, nn Einsteini sagedus ω_E , nii et ostsillaatorite energiatasemed on

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_E \quad . \tag{4.21}$$

Vaatleme kristalli, milles on Avogadro arv aatomeid, seega ostsillaatorite keskmine energia on

$$\langle E \rangle = 3 N_A \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_E \quad .$$

$$(4.22)$$

Keskmine kvantide (või foononite) arv $\langle n \rangle$ on leitav Bose-Einsteini jaotusest:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1}$$
 (4.23)

Seega saame ostsillaatorite koguenergiaks

$$\langle E \rangle = 3 N_A \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_E \quad .$$

$$(4.24)$$

Moolsoojuse saame antud seose diferentseerimisel ajal järgi:

$$C = 3R \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1\right)^2} \quad .$$

$$(4.23)$$

Tulemus on toodud joonisel 4.7 koos eksperimentaalsete tulemustega.

Nagu jooniselt 4.7 näha, on kõrgematel temperatuuridel Einsteini mudeli ja eksperimendi vahel hea kooskõla, st juhul, kui energia on suurem Einsteini energiast. Einsteini energia on ostsillaatori võnkesagedusele vastav temperatuur: $\theta_E = \hbar \omega_E / k$. Kui temperatuur läheneb nullile, siis ka moolsoojus (st, ka soojusmahtuvus) läheneb nullile. Probleemiks osutub see, et Einsteini mudeli puhul läheneb see nullile liiga kiiresti (vt joonis 4.8 parempoolset graafikut), mis ilmneb eriti selgelt, kui temperatuur joonistada üles logaritmilises skaalas. Põhjus, miks temperatuuri lähenedes nullile väheneb soojusmahtuvus eksponentsiaalselt (mitte T³ astmega võrdeliselt nagu näitavad katsed), on sellest, et Einsteini mudeli kohaselt on ostsillaatorid T=0 korral nö külmutatud. Kui anname juurde energiat, mis on vähem kui $\hbar \omega_E$, siis ei juhtu midagi – süsteemi energia ei muutu.



Joonis 4.8. Tahkise soojusmahtuvuse sõltuvus temperatuurist Einsteini mudeli kohaselt võrreldes tüüpiliste katsetulemustega. Temperatuuri mõõdetakse Einsteini temperatuuri ühikutes.

4.2.2. Debye mudel

Nagu eelnevalt nägime, on Einsteini mudeli peamiseks probleemiks soojusmahtuvuse ja temperatuuri vaheline sõltuvus madalate temperatuuride korral. Debye lähtus oma mudeli püstitamisel realistlikumast mudelist, mis arvestaks just võre võnkumisi madalate temperatuuride korral. Debye mudeli korral arvestatakse, et reaalsed kristallid on lõplikud ning kui kristalli mõõtmed on *L* (vt joonis 4.3), siis lainevektorite *k* vahe on $2\pi/L$. Pöördvõre ruumis on pöördvõre vektor $2\pi/a$. Seega erinevate *k* vaheline kaugus on väike võrreldes Brillouini tsooniga. Ostsillatsioonid vähimate *k-de* vahega on *k=0* lähedal. Joonisel 4.4b on näha, et võnkumiste energiatasemed on lõhenenud paljudeks joonteks. Seetõttu on kristallile võimalik energiat juurde anda ka väga väikeste portsjonitega. Soojusmahtuvuse eksponentsiaalne kahanemine temperatuuri lähenemisel nullile leiab aset palju väiksemas piirkonnas võrreldes Einsteini mudeliga, seda tänu asjaolule, et erinevate tasemete vaheline kaugus on *k=*0 juures väike.

Madalaimate energiatega eksitatsioonid k=0 juures on need, mille korral on lainepikkus suurim, st kehtib seos $\omega = v k$, st helilained. Debye mudeli aluseks on eeldus, et see dispersiooniseos kehtib kõigi k väärtuste korral. See eeldus on suuremate k korral vale, samuti näiteks ühikraku korral, mis sisaldab rohkem kui ühte aatomit, sest ei võimalda optilise haru teket. Teisalt, optilise haru võnkumised toimuvad kõrgemate temperatuuride korral, meid huvitavad siin eelkõige madalad temperatuurid.

Ühe ostsillaatori keskmine energia on

$$\langle E \rangle_i = \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1}\right) \hbar\omega_E$$
 (4.26)

Vt ka (4.24). Siin oleme ära jätnud kordaja 1/2, mis kirjeldab nulltemperatuurile vastavaid võnkumisi. Kolmemõõtmelise tahkise vaba energia on siis

$$\langle E \rangle = 3 \int \frac{\hbar \omega'}{e^{\frac{\hbar \omega'}{k_B T}} - 1} d \omega' \qquad (4.27)$$

Kordaja 3 on tingitud kolmest erinevast sihist. Tegelikult tuleb arvestada, et mitte kõigis sageduste vahemikus pole sama palju võnkumisi, samuti tuleks ette anda võnkumissageduse ülemine piir. Siis tuleks keskmine energia

$$\langle E \rangle = 3 \int_{0}^{\omega_{D}} \frac{g(\omega')\hbar\omega'}{e^{\frac{\hbar\omega'}{k_{B}T}} - 1} d\omega' , \qquad (4.28)$$

kus $g(\omega')$ on nn kaalufunktsioon, mis näitab erinevate olekute tihedust. Kui *N* aatomit on ruumalas *V*, siis saab dispersiooniseost arvestades leida Debay sageduse:

$$\omega_D = 6\pi^2 \frac{N}{V} v^3 \quad . \tag{4.29}$$

Samuti saab leida olekute tiheduse funktsiooni

$$g(\omega)d\omega = \frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3}d\omega \quad . \tag{4.30}$$

Kui *T* on suur, siis $\frac{\hbar \omega}{k_B T}$ on väike ning seetõttu võib ligikaudu võtta $e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \approx \frac{\hbar \omega}{k_B T} + 1$. Siis saame (4.28) integreerimisel tulemuseks $\langle E \rangle = 3Nk_B T$. Seega ühe mooli aatomite energia on *3 RT* ning moolsoojus *3R*, st oleme saanud Dulong-Petit' seaduse. Saab näidata, et väikeste

temperatuuride korral saame soojusmahtuvuseks

$$C = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \quad , \tag{4.31}$$

kus $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$ on Debye temperatuur. Antud seos langeb madalatel temperatuuridel

eksperimentaalsete tulemustega väga hästi kokku. Debye temperatuur paneb paika temperatuuri skaala: Dulong-Petit seos kehtib vaid temperatuuridel, mis on piisavalt palju suuremad kui Debye temperatuur (analoogiliselt Einsteini temperatuuriga 4.2.1-s). Teisalt on Debye temperatuur antud maksimaalse sageduse kaudu, mille korral kehtib lineaarne dispersiooniseos. Sageli kasutatakse seda maksimaalse sageduse või energia hinnanguks antud materjali korral. Debye temperatuur on seotud aatomite massidega ja aatomitevaheliste sidemete tugevusega. Intuitiivne hinnang raskete aatomite ja nõrkade (metalliliste) sidemete korral on sagedused väiksemad kui kergemate aatomite ja kovalentsete sidemete korral.

4.3. Soojusjuhtivus

Igapäevasest kogemusest on teada, et metallid juhivad soojust palju paremini kui isolaatorid. See võib olla tingitud suuresti vabade elektronide olemasolust. Siiski, vähemalt üks erand on – teemanti soojusjuhtivustegur on suurem kui enamusel metallidel, kuigi teemant on isolaator. Kokkuvõttes moodustab materjali soojusjuhtivusteguri võrest tingitud soojusjuhtivusteguri κ_{ν} ja elektronidest tingitud soojusjuhtivusteguri κ_{e} summa:

 $\kappa = \kappa_v + \kappa_e \quad . \tag{4.32}$

Siinkohal käsitleme vaid võrest ning võre võnkumistest tingitud soojusjuhtivustegurit. Olgu meil keha ristlõikepindalaga *S* ning pikkusega Δx . Ajaühikus läbib keha ristlõiget soojushulk (soojushulk ajaühikus on võimsus) $\partial Q/\partial t$. Kui keha otstes on temperatuuride vahe ΔT , siis on soojusjuhtivustegur defineeritud järgmiselt:

$$\kappa = \frac{1}{S} \frac{\partial Q}{\partial t} \frac{\Delta x}{\Delta T} \quad . \tag{4.33}$$

Soojusjuhtivusel transpordivad soojust (soojusenergiat) võnkumised, mis on tekitatud ühel pool keha ning liiguvad läbi keha teisele poole. Seega, antud juhul tuleks foononeid käsitleda osakestena. Osakesi saab lainetest moodustada nn lainepakettidena – lainete superpositsiooniga. St, osake kujutab endast lainepaketti, mis liigub läbi kristalli kindla kiirusega – rühmakiirusega. Need lained on tekitatud kristalli kuumemas otsas ning levivad külmemasse otsa. Selliseid lainepakette nimetatakse sageli foononiteks. Kujutades soojuse levikut foononite gaasi levikuna, saaks gaaside kineetilisest teooriast

$$\kappa_{v} = \frac{1}{3} c \lambda_{v} v_{v} \quad , \tag{4.34}$$

kus on *c* on tahkise ühikruumala soojusmahtuvus, λ_{ν} on foononite vaba tee keskmine pikkus ja ν_{ν} on foononi kiirus. Tahkise ühikruumala soojusmahtuvuse saab leida alapunktist 4.2, foononi

kiiruseks võib võtta lainete leviku akustilise kiiruse, st heli kiiruse tahkises.

Katsume hinnata foononite vaba tee keskmist pikkust. Kui foononid liiguvad läbi kristalli, siis hajuvad need punktdefektidelt, dislokatsioonidelt jmt. Põhimõtteliselt on võimalik kasvatada kristallid selliselt, et defektidelt hajumist praktiliselt ei toimu, üldiselt on selline hajumine siiski olemas. Eriti suurt rolli mängib see madalatel temperatuuridel. Kõrgematel temperatuuridel tõuseb foononite arv ning hakkab toimuma foononite hajumine foononitelt. See viib foononite vaba tee ja seega ka soojusjuhtivusteguri, vähenemiseni. Madalatel temperatuuridel soojusmahtuvus väheneb ning seetõttu väheneb ka soojusjuhtivustegur. See tähendab, et leidub mingi temperatuur, mille korral soojusjuhtivustegur on maksimaalne. See temperatuur on Debye temperatuuri läheduses. Joonisel 4.9 on toodud soojusjuhtivusteguri sõltuvus temperatuurist räni korral.

Tabelis 4.3 on toodud mõningate materjalide soojusjuhtivustegurid toatemperatuuril. Tabelist paistab silma teemandi suur soojusjuhtivustegur. Kuivõrd teemandil on peaaegu ideaalne struktuur (peaaegu ilma defektideta), siis foononite hajumised defektidelt võib jätta peaaegu arvestamata. Teisalt on teemandi struktuur sarnane räni struktuurile, kuid erinevalt ränist on teemandil väga kõrge Debye temperatuur, mille tõttu muutub foonon-foonon hajumine muutuma oluliseks kõrgematel temperatuuridel. Seetõttu on teemandi soojusjuhtivusteguri sõltuvus temperatuurist sarnane joonisel 4.9 tooduga, kuid nihutatud kõrgema temperatuuri poole.

Tabel 4.3. Mõningate metallide ja isolaatorite soojusjuhtivustegur toatemperatuuril

Materjal	$\kappa(W m^{-1} K^{-1})$
Vask	386

Alumiinium	237
Teras	50
Teemant	2300
Kvarts	10
Klaas	0,8
Polüstüreen	0,03

Ülal mainisime, et kõrgematel temperatuuridel on foononite hajumine tingitud foonon-foonon tüüpi hajumistest. Kui kujutada foononeid ette harmooniliste võnkumiste poolt tingitud lainetena, siis igapäevasest kogemusest on teada, et sellised lained liiguvad üksteisest läbi ilma hajumata. Hajumine hakkab toimuma anharmooniliste võnkumiste poolt tekitatud lainete (foononite) vastastikusel mõjutusel. Seega tuleks soojusjuhtivuse kirjeldamiseks kõrgematel temperatuuridel võnkeid anharmooniliste käsitleda esmalt aatomite võnkumistena, seejärel foononeid anharmooniliste lainetena. Anharmooniline võnkumine ilmneb, kui eeldame, et aatomi kõrvalekaldel tasakaaluasendist mõjub tasakaaluasendi poole suunatud jõud kujul

$$F = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\gamma x + \gamma_2 x^2 + \gamma_3 x^3 + \dots$$
 (4.35)

Kõrgemat järku liikmed antud avaldises viivad anharmooniliste võnkumisteni. (vt ka (3.7) – potentsiaali avaldis astmereana). Analoogiliselt on anharmoonilistest võnkumistest ning potentsiaali ebasümmeetrilisest kujust tingitud kehade soojuspaisumine (vt joonis 1.1).

4.5. Allotroopsed faasiüleminekud ja sulamine

Ülalpool, punktdeformatsioone käsitledes rääkisime, et kristallid võtavad üldjuhul oleku, mille korral aatomite vahel on võimalikult tugevad jõud, st võimalikult väike koguenergia. See kehtib täpselt juhul, kui temperatuur on 0. Kõrgemate temperatuuride korral tuleb arvesse võtta entroopiast tingitud efekte. Üldjuhul huvitab meid tahkise struktuur antud temperatuur, rõhu ja aatomite arvu korral. Sel juhul on Gibbsi vaba energia

$$G = U + PV - TS \tag{4.36}$$

minimaalne. Antud juhtumit ilmestab joonis 4.10. Madalatel temperatuuridel on Gibbsi vaba energia väiksem faasil A. Kui $T > T_k$, siis on faasil B väiksem Gibbsi vaba energia. Seega peab temperatuuril T_k toimuma faasiüleminek A-st B-sse. See on nn allotroopne faasiüleminek. Näiteks allpool 1185 K on raual bcc struktuur, sellest kõrgemal fcc struktuur ning kui temperatuur ületab 1667 K, siis uuesti bcc struktuur. Siiski ei toimu sellised üleminekud mitte alati. Näiteks teemandi Gibbsi vaba energia on kõrgem kui grafiidil, kuid teemandil on antud faasiüleminekuks aktivatsioonibarjäär, mistõttu see üleminek võib toimuda vaid kõrgetel temperatuuridel. Seetõttu on teemant metastabiilne.

Analoogiliselt saab kirjeldada kristalse aine sulamist. Teisalt, teoreetiliste arvutuste jaoks tuleks arvutada nii vedela kui ka kristalse faasi entroopiad, mis on keeruline ülesanne. Lihtsam on lähtuda

F. Lindemanni poolt 1910.a. Välja pakutud ideest. Lindemann pakkus välja, et sulamine hakkab toimuma, kui aatomite võbkeamplituud läheb liiga suureks, st võnkeamplituud saavutab mingi kindla osa aatomitevahelisest kaugusest. Võttes selleks 5%, võime leida

$$T_{sul} = \frac{(0,05a)^2 \gamma}{2k_B} = \frac{(0,05a)^2 \omega^2 M}{2k_B} \quad . \tag{4.37}$$

Siin kasutasime Debye sagedust. Debye temperatuuri kaudu saame sulamistemperatuuri järgmise:

$$T_{sul} = \frac{(0,05a)^2 \Theta_D^2 k_B m}{2\hbar^2} \quad . \tag{4.38}$$

Tulemused on toodud joonisel 4.11. Selline 5% kriteerium kirjeldab küllalt hästi tegelikku trendi.

5. Elektronid metallides

5.1. Elektronid metallides: klassikaline mudel

Klassikalise mudeli aluseks on P.Drude poolt 1900.a. Välja pakutud mudel selgitamaks paljusid metallides toimuvaid nähtusi. Drude lõi oma mudeli tuginedes elektronidele kui laengukandjatele ning kasutades gaaside kineetilist teooriat. Kuigi mitmetel juhtudel tuleb arvestada kvantefekte, siis näiteks metallide elektrijuhtivuse selgitamiseks sobib Drude mudel piisavalt hästi.

Drude mudel tugineb järgmistel eeldustel:

- Elektronid käituvad tahkistes kui klassikaline gaas. Elektronide vahelised vastastikmõjud võib jätta arvestamata. Erinevalt klassikalisest ideaalse gaasi mudelist elektronid ei põrku omavahel.
- Positiivne laeng paikneb liikumatute ioonide tuumades. Elektronid põrkuvad ioonide tuumadega, põrgete tõttu muutuvad elektronide kiirused hetkeliselt. Põrgete vahelisel ajal ioonide ja elektronide vaheline vastastikmõju puudub (vaba elektroni lähendus). Tegelikult on see eeldus mõneti vigane. Väga madalatel temperatuuridel ei põrku elektronid ioonidega üldse.
- Elektronid on ioonide võrega soojuslikus tasakaalus. St, nende kineetiline energia on

$$\frac{1}{2}mv_e^2 = \frac{3}{2}k_BT \quad . \tag{5.1}$$

Toatemperatuuril liiguvad elektronid kiirusega $v \approx 10^5 m/s$.

– Eeldame, et tõenäosus, et elektron hajuks ioonilt ajaühikus on $1/\tau$, kus τ on relaksatsiooniaeg. Vaba tee pikkus on siis $\lambda = \tau v$. Kui hajumine on tingitud ioonidega põrkumisest, siis võime võtta vaba tee pikkuse ligikaudu võrdseks võre parameetriga, st $\lambda \sim 1 nm$. Seega $\tau \sim 10^{-14} s$.

Järgmine küsimus – kui palju elektrone osaleb protsessil, näiteks soojusjuhtivusel või elektrijuhtivusel? Oluliseks suuruseks on sel juhul juhtivuselektronide kontsentratsioon. Selle saab leida, kui on teada aatomite kontsentratsioon *n* ning mitmekordselt ioniseeritud aatomid on. Olgu *Z* juhtivuselektronide arv ühe iooni kohta, siis juhtivuselektronide kontsentratsioon on $n_e = Zn$. Tabelis 5.1 on toodud mitmete elementide kohta erinevad parameetrid.

Tabel 5.1. Juhtivuselektronide arv aatomi kohta, juhtivuselektronide kontsentratsioon ja Halli koefitsent.

Metall	Ζ	$N [10^{28} \text{ m}^{-3}]$	<i>R</i> _{<i>H</i>} [-1/ne]
Li	1	4,7	0,8
Na	1	2,7	1,2
К	1	1,3	1,1
Cu	1	8,5	1,5

Ag	1	5,9	1,3
Be	2	24,7	-0,2
Mg	2	8,6	-0,4
Al	3	18,1	-0,3
Bi	3	14,1	40000

5.1.1. Elektrijuhtivus

Olgu meil tegemist alalisvooluga. St, ainele on rakendatud staatiline elektriväli väljatugevusega \vec{E} . See viib elektronide triivile väljale vastupidises suunas. Selle triivi liikumisvõrrand on

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} \quad . \tag{5.2}$$

Siit saame

$$v(t) = -\frac{e\vec{E}t}{m_e} \quad . \tag{5.3}$$

Võttes ajaks põrgete vahelise intervalli τ , saame elektronide keskmiseks triivkiiruseks

$$\bar{\vec{v}}(t) = -\frac{e\,\vec{E}\,\tau}{m_e} \quad . \tag{5.4}$$

Võttes väljatugevuseks E=10 V/m, siis saame keskmiseks kiiruseks $\bar{v} \approx 10^{-2} m/s$.

Elektrijuhtivus leidmiseks arvestame, et läbi voolu suunaga risti oleva pinna *S* läheb ajaühikus $n|\overline{v}|S$ elektroni. St, voolutugevus ehk ajaühikus läbi pinna *S* läinud laeng on

$$I = -e \, n |\bar{\mathbf{v}}| S \quad . \tag{5.5}$$

Voolutihedus on seega

$$\vec{j} = \frac{I}{S} = -n |\vec{v}| e = \frac{n e^2 \tau \vec{E}}{m_e} = \sigma \vec{E} = \frac{\vec{E}}{\rho} , \qquad (5.6)$$

kus $\sigma = 1/\rho$ on elektrijuhtivustegur ning ρ on juhi elektri eritakistus. Valem (5.6) kujutab Ohmi seadust diferentsiaalkujul. Seosest (5.6) tuleneb ka seos elektrijuhtivuse arvutamiseks:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad st \quad \rho = \frac{m_e}{ne^2\tau} \quad . \tag{5.7}$$

Drude mudel annab toatemperatuuril elektrijuhtivuse ja eritakistuse leidmiseks enam-vähem tõesed väärtused. Elektrijuhtivuse jaoks saame $\sigma \sim 10^{-7} \frac{1}{\Omega \cdot m}$, mis on tõene paljude metallide jaoks, kuid näiteks vismuti, plii ja raua korral erineb eksperimentaalsetest väärtustest väga palju.

5.1.2. Halli efekt

Drude valemi suur pluss on Halli efekti selgitamine. Halli efekt seisneb järgmises. Kui vooluga juht panna magnetvälja, siis tekitatakse selles elektriväli tugevusega E_H , mis on risti nii välise elektrivälja kui ka magnetvälja tugevustega (vt joonis 5.1).

Joonis 5.1.

Halli efekti poolt tekitatud elektrivälja tugevus

$$E_H = R_H j_x B_z \quad , \tag{5.8}$$

kus R_H on Halli koefitsent. Normaalselt hakkaks magnetvälja asetatud juhtmes liikuvad laengud tänu Lorentzi jõule kõrvale kalduma, kuid sellele seisab vastu teine, Halli efektist tekitatud jõud. Halli efektist tekitatud jõud peab kompenseerima Lorentzi jõu, seega

$$-eE_{H} = -eB_{z}v_{x} \quad . \tag{5.9}$$

Valemitest (5.8) ja (5.9) saame Halli koefitsendi jaoks

$$R_{H} = \frac{E_{H}}{j_{x}B_{z}} = \frac{E_{H}}{(-e)nv_{x}B_{z}} = \frac{v_{x}B_{z}}{-env_{x}B_{z}} = -\frac{1}{ne} \quad .$$
(5.10)

Kui metallioonid on ühekordselt ioniseeritud, st Z=1, siis on eksperimentaalselt mõõdetud Halli koefitsendi ja teoreetiliste tulemuste korrelatsioon väga hea, Z suurenemisel ilmnevad suuremad erinevused katseliste ja teoreetiliste tulemuste vahel.

5.1.3. Miks metallid valgust peegeldavad?

Valguse levimisel z-telje suunas kirjeldab levimist elektriväljatugevuse vektor kujul:

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)}$$
 , (5.11)

kus $k = \frac{2 \pi N}{\lambda_0}$ on lainearv, λ_0 on valguse lainepikkus vaakumis. *N* on vaakumis 1 ja vastab murdumisnäitajale, kuid tahkises $N = n + i \kappa$ on kompleksne murdumisnäitaja. *n* kirjeldab murdumist tahkises ning κ kirjeldab valguse neeldumist aines. $N = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\epsilon_0 + i \epsilon_i}$, kus ϵ on keskkonna suhteline dielektriline läbitavus. Et $c = \lambda_0 \cdot f = \frac{\lambda_0 \omega}{2\pi}$, siis

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}_0 e^{i\left(\frac{2\pi N z}{\lambda_0} - \omega t\right)} = \vec{E}_0 e^{i\left(\frac{\omega \sqrt{\varepsilon}}{c} z - \omega t\right)} \quad .$$
(5.12)

Kui sagedus ω on väike, siis on tegemist praktiliselt alalisvoolu käitumisega aines. Kui ω on suur, siis $1/\omega < \tau$, seega elektronid, mis on häiritud pealelangeva valguse elektriväljatugevusest \vec{E} on praktiliselt vabad ($\tau \sim 10^{-14} s$), st see on täidetud nähtava valguse korral. Elektron hakkab liikuma vastavalt võrrandile

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = -e E \quad , \tag{5.13}$$

Selle võrrandi lahendiks on $x(t) = x_m e^{-i\omega t}$, siit saame

$$x_m = \frac{e E}{m_e \omega^2} \quad . \tag{5.14}$$

Selle võnkumise poolt tekitatud dipoolmoment on *-ex*. Kuid polarisatsioon on $P = -ne x = -\frac{ne^2 E}{m_e \omega^2}$ ning kuivõrd dielektriline nihe aines on $D = \varepsilon_0 \varepsilon E = \varepsilon_0 E + P$, siis saame

siit

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad , \tag{5.15}$$

kus $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0}$ nimetatakse plasma sageduseks. Võrdusest (5.15) on näha, et kui $\omega < \omega_p$, siis $\varepsilon < 0$ ning seega *N* on immaginaarne. Seega sisaldub *N*-s vaid immaginaarne komponent $i\kappa$,

mis kirjeldab laine neeldumist aines. Peegeldumist kirjeldav osa puudub. Tabelis 5.2 on toodud mõningate elementide plasma energiad, katselised andmed ning Drude teooriale vastavad andmed.

Metall	Mõõdetud $\hbar \omega_p(eV)$	Arvutatud $\hbar \omega_p(eV)$
Li	6,2	8,3
K	3,7	4,3
Mg	10,6	10,9
Al	15,3	15,8

Tabel 5.2. Mõningate elementide plasma energiad $\hbar \omega_p (eV)$

5.1.4. Drude teooria puudused

Mõned Drude teooria puudustest:

- Elektronide de Broglie lainepikkus on samas suurusjärgus kui ioonide vaheline kaugus, seega ei saa käsitleda elektrone tahkises tegelikult klassikalisele füüsikale alluvate osakestena, vaid peab arvestama kvantfüüsikale alluvate osakestena.
- Arvestamata on jäänud elektronide hajumised teistelt elektronidelt.
- Madalatel temperatuuridel on Drude teooria järgi leitud metallide elektrijuhtivuse suurusjärk väga vale. Drude teooria järgi peaks τ suurenema kui temperatuur väheneb. Peale selle ei ole ioonid võres paigas, vaba tee pikkus madalatel temperatuuridel on oluliselt pikem kui kõrgematel.
- Probleeme on juhtivuse selgitamisega sulamites. Väike lisand metallis võib juhtivust oluliselt vähendada.

5.2. Elektronid metallides kvantmehaanika seisukohalt lähtudes

Elektronide kbantmehaanikaline käsitlus võimaldab lisaks muule selgitada, mis vahe on metallidel, mittemetallidel ja pooljuhtidel.

Lootusetu on lähtudes Schrödingeri võrrandist (võrrandite süsteemist) leida kõigi tahkises leiduvate elektronide jaoks nende omaolekud ja neile vastavad omaenergiad, st tuleb teha teatavad lähendused. Esimene lähendus – ioonid on liikumatud, st eirame ioonide soojuslikku liikumist. See eeldus on põhjendatud, kuivõrd ioonide mass on palju suurem elektroni massist. Seega, eristatakse elektronide ja ioonide liikumised (seda nimetatakse Born-Oppenheimeri lähenduseks), sellist lähendust kasutatakse ka kvantkeemias.

Teise lähendusena – me ei uuri elektronide korreleeritud liikumist. Vaatleme ühe elektroni liikumist potentsiaaliväljas, seda kirjeldab Schrödingeri võrrand

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_2} \Psi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = E \cdot \Psi(\vec{r}) \quad .$$
(5.16)

Küsimus – milline tuleks valida potentsiaalne energia $U(\vec{r})$? Potentsiaalne energia peaks olema väliskihtide elektronide jaoks üsna väike, seega liiguvad elektronid praktiliselt nagu vabad osakesed.

Kolmas lähendus – kui ühe elektroni käsitlemise jaoks on idee olemas, siis üldistatakse seda paljudele elektronidele Pauli keeluprintsiibi alusel. See kehtib T=0K korral. Kui temperatuur on kõrgem, siis tuleb olekute täituvust arvestada Fermi-Diraci jaotuse kohaselt.

Potentsiaalse energia jaoks saame eeldada, et see on perioodiline funktsioon: $U(\vec{r})=U(\vec{r}+\vec{R})$, kus \vec{R} on Bravais' võre mingi vektor.

5.2.1. Energiatasemete idee

Vaatame alustuseks kahest aatomist koosnevat süsteemi, näiteks aatomid, mille viimasel elektronkihil on vaid üks elektron. Sellisel juhul on viimase elektronkihi elektronidel võimalik valida kaks erinevat konfiguratsiooni – kas spinnid ühtepidi (näiteks 'üles') või vastupidi. Vastupidiselt suunatud spinnide puhul aatomituumad lähemal – Pauli printsiibi tõttu on elektronid erinevates olekutes ning seetõttu võib samas kohas paikneda kaks elektroni. Joonisel 5.3 a kirjeldab seda alumine joon. Samapidiste spinnidega olek on ebastabiilne – potentsiaalse energia graafikul puudub lokaalne miinimum. Kui aatomeid on palju (N), siis lõhustuvad nii ülemine kui ka alumine joon N erinevaks jooneks (vt joonis 5.3b). Joonte läheduste tõttu võib rääkida pigem võimalike energiate pidevast tsoonist – ribast. N aatomi korral on võimalikest olekutest täidetud pooled N/2 – igal energiatasemel on 2 elektroni. Kui rakendame tahkisele elektrivälja, siis mõjub elektronidele elektrivälja tugevusega vastassuunas mõjuv jõud, see paneb need liikuma, annab pisut energiat juurde. Kuivõrd energiatasemete vahed on väikesed, siis piisab juba väikese energia juurdeandmisest, et elektron saaks hüpata järgmisele tasemele. Joonisel 5.4 on näha räni energiatasemete jagunemine.

Energiatasemete ja -tsoonide idee võimaldab selgitada juhtide, dielektrikute ja pooljuhtide erinevusi, kuid ei sobi arvutusteks.

5.2.2. Vaba elektroni mudel

Vaba elektroni mudeli idee on sarnane Drude mudeliga. Elektronid ei interakteeru omavahel ega ioonidega. Vabade elektronide korral potentsiaalne energia $U(\vec{r})=0$. Oletame, et aatomid (ja vabad elektronid) asuvad kuubikujulises kastis küljepikkusega *L*. Ääretingimuseks võib võtta

$$\Psi(\vec{r}) \equiv \Psi(x, y, z) = \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z + L)$$

Schrödingeri võrrandi lahend on siis

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad , \tag{5.17}$$

kus $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left(\frac{n_x 2\pi}{L}, \frac{n_y 2\pi}{L}, \frac{n_z 2\pi}{L}\right)$ on lainevektor, n_x, n_y, n_z on täisarvud . Vaba elektroni korral on soo ka elektroni impulse. Elektroni energia on siis

korral on see ka elektroni impulss. Elektroni energia on siis

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \right) \quad .$$
(5.18)

Energiatasemete vahe on $\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$. Kuigi ühe lainevektori komponendi korral oleks erinevate tasemete vahed erinevad, siis kolmemõõtmelisel juhul on need ühesugused. Kui *L* on väga suur, siis on energiatasemete vahe väga väike. Kuivõrd antud lähenduses oleme jätnud kõrvale elektron-elektron vastastikmõjud, siis vastavad arvutatud energiad ühele elektronile. Hakates kõiki energiaväärtusi täitma madalaima energiaga olekust $\vec{k} = (0,0,0)$, millele vastab $E(\vec{k}) = 0$, siis järgmised on näiteks $\vec{k} = (0,0,2\pi/L)$, $\vec{k} = (0,2\pi/L,2\pi/L)$ jne. Küsimus – milline on kõrgeima hõivatud oleku energia? Selle leidmiseks saab kasutada lainevektori geomeetrilist interpretatsiooni.

Kui meil on *N* elektroni, siis elektronide kontsentratsioon ehk elektronide tihedus on $n = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3}$. Kuivõrd meil on igas olekus 2 elektroni, siis on täidetud *N*/2 olekut. Olekute ruumis peame täitma

,

ruumi raadiusega n_{max} , millele k-de ruumis vastab sfäär raadiusega k_{max} .St

$$\frac{N}{2} = \frac{4}{3} \pi n_{max}^2$$

kust saame

$$n_{max} = \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{1/3} \quad . \tag{5.19}$$

Siit saame, et kõrgeim hõivatud oleku energia on

$$E_{max} = \frac{\hbar^2 k_{max}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n_{max}^2 \quad .$$
 (5.20)

Seda energiat nimetatakse Fermi energiaks. Enamuse metallide jaoks on see mõne elektronvoldi suurusjärgus. Analoogiliselt nimetatakse $|\vec{k}|_{max}$ nimetatakse Fermi lainevektoriks. Võrdusest (5.20) saame seose Fermi energia ja elektronide kontsentratsiooni vahel

$$E_{F} = \frac{\hbar^{2}}{2m_{e}} (3\pi^{2}n)^{2/3} \quad .$$
(5.21)

Fermi energia järgi saab leida elektronide kiiruse: $v_F^2 = 2 E_F / m_e$. See on suurusjärgus 10⁶ m/s. See on väga suur kiirus (temperatuur on 0K!), st suurusjärk suurem kui Drude teooria põhjal leitud elektronide kiirus.

Olekute tihedust ehk olekute arvu *dE* kohta kirjeldab funktsioon

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{2/3} \sqrt{E} dE \quad .$$
(5.22)

Igal lõplikul, 0-st erineval temperatuuril ergastatakse elektrone, st kõik elektronid pole enam oma

põhitasemel. Fermionide korral kirjeldab olekute hõive tõenäosust Fermi-Diraci jaotus f(E,T)

$$f(E,T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}$$
, (5.23)

kus keemiline potentsiaal võetakse metallide korral võrdseks Fermi energiaga, st $\mu = E_F$. See on õige temperatuuril 0 K ning lõplike temperatuuride korral on see piisavalt heaks lähenduseks. Kui temperatuur on 0 K, siis on täidetud kõik olekud kuni Fermi energiani tõenäosusega 1. Temperatuuri tõusul on Fermi energia lähedal kitsas energiate vahemik, nn pehme tsoon laiusega 4 kT, milles olekute täitumise tõenäosus on 0 ja 1 vahel (vt joonis 5.5). Toatemperatuurile vastab energia kT=25 meV, sel juhul on see energiate vahemik 100 meV.



Joonis 5.5.

Drude mudeli ja kvantmehaanikast arendatud vaba elektroni mudeli järgi leitud elektroni energia erineb 10 korda – Drude mudeli põhjal leitud energia on oluliselt madalam. Tuleb ka märkida, et kvantteooria järgi leitud elektroni energia ei sõltu temperatuurist. Arvestades ka, et Fermi energia on mõne elektronvoldi suurusjärgus, siis energiavahemiku laius on sellest oluliselt väiksem. See tähendab, et selles tsoonis on suhteliselt väike arv elektrone.

5.2.3. Elektronide soojusjuhtivus

Madalatel temperatuuridel Dulong-Petit' seadus ei kehti enamuse metallide korral. Dulong-Petit seadus eeldab, et elektronid metallis käituvad ideaalse gaasina. Tegelikult on enamus elektrone seotud ning soojusmahtuvus ja soojusjuhtivus on seotud peamiselt võre omadustega. Põhjus seisneb

selles, et temperatuuri tõusul ergastatakse väga väike osa elektronidest.

Ühe elektroni klassikaline kineetiline energia on $\frac{3}{2}kT$. Tegelikult on madala temperatuuri korral enamus elektrone lõksus, ei liigu aatomi juurest kuhugi ega saa ka energiat juurde saada. Soojusmahtuvusele võivad oma osa juurde anda vaid Fermi energiale lähedase energiaga elektronid. Elektronide arvu pehmes tsoonis võib hinnata oleaks suurusjärgus $kT \cdot g(E_F)$. Võttes nende elektronide keskmiseks kineetiliseks energiaks 3kT/2, siis kogu keskmine soojuslik energia on

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k T g(E_F) kT \quad , \tag{5.24}$$

millele on lisatud temperatuurist sõltumatu osa. Siis soojusmahtuvus

$$C = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_{V} = 3k^{2}Tg(E_{F}) \quad .$$
(5.25)

See on küllalt lähedane täpsele tulemusele

$$C = \frac{\pi^2}{3} k^2 T g(E_F) \quad . \tag{5.26}$$

Seega on soojusmahtuvus võrdeline temperatuuriga. Teisalt on soojusmahtuvus võrdeline ka Fermi tasemel olevate elektronide olekute tihedusega $g(E_F)$. St, vaid Fermi energiale lähedal olevate energiatega elektronid osalevad soojusmahtuvuses. Kuivõrd neid elektrone on suhteliselt vähe võrreldes elektronide koguarvuga, siis kõrgematel temperatuuridel ei mängi elektronide soojusmahtuvus suurt rolli võrreldes võre soojusmahtuvusega. Teisalt, madalatel temperatuuridel on võre soojusmahtuvus võrdeline T^3 -ga, seega langeb kiiremini kui elektronide soojusmahtuvus, seetõttu saab madalatel temperatuuridel mõõta ka elektronide soojusmahtuvuse osa.

5.2.4. Elektronide varjestamine

Metallide korral leiab aset nähtus, mida nimetatakse elektrivälja varjestamiseks. Klassikalise elektrostaatilise teooria seisukohalt lähtudes tähendab see, et metallid on sisemiselt välja-vabad. Atomaarses skaalas ei ole see õige, siiski võib öelda, et väline väli on üsna efektiivselt varjestatud. Positiivse punktlaengu Coulombi välja potentsiaal on vaakumis

$$\varphi_0(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad , \tag{5.27}$$

kus r on kaugus laenguni. Metalli sees võib selle modifitseerida kujule

$$\varphi(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} e^{-r/r_{TF}} \quad , \tag{5.28}$$

kus nn Thomas-Fermi ekraniseerimiskaugus on leitav seosega

$$r_{TF} = \sqrt{\frac{V\varepsilon_0}{e^2 g(E_F)}} \quad . \tag{5.29}$$

 r_{TF} on metallide korral 1 Å suurusjärgus. (5.28) eksponentsiaalne osa tingib varjestatud potentsiaali vähenemise samas kauguse suurusjärgus – kaugusel r_{TF} tuumast on potentsiaal e korda nõrgem kui Coulombi potentsiaal. Seega kahaneb varjestatud potentsiaal märksa kiiremini r suurenedes kui

Coulomb'i potentsiaal. Varjestatud potentsiaal võimaldab ka kinnitada argumenti, et elektronid võivad aatomi sees liikuda praktiliselt vabalt. Sellise efektiivse varjestamisega ei ole võimalik lokaliseerida elektrone iooni lähedal, sest iooni potentsiaal on liiga nõrk.

Võib märkida, et varjestamise efekt toimub mitte ainult metallides, vaid ka plasmas, kus laeng q_0 on varjestatud kaugemate sama- või vastasnimeliste laengute jaoks laengut q_0 ümbritsevate vastasnimeliste laengute poolt.

5.3. Peaaegu vaba elektroni mudel

Peaaegu vaba elektroni mudeli idee seisneb selles, et elektronide olekud leitakse teatavatel tingimustel lihtsamatel juhtudel. Vaba elektroni lainefunktsioon on esitatav kujul

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad .$$
(5.30)

Võre potentsiaali saab esitada Fourier reana kasutades pöördvõre vektorit \vec{G} :

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad .$$
 (5.31)

Pannes lainefunktsiooni (5.30) ning potentsiaali (5.31) Schrödingeri võrrandisse, siis saab Schrödingeri võrrandi viia tegelikult järgmiste võrrandite süsteemile

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e} - E\right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{k}} c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad .$$
(5.32)

Võime eeldada, et iga lainevektor \vec{k} oleks esimeses Brillouini tsoonis. Kui see nii ei ole, siis võib alati teha nihke $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{G}$, et see nii oleks. (5.32) koosneb lõpmatust hulgast võrranditest ja sel moel on seda võimatu lahendada. Kuid tegelikult võetakse koefitsentidest $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ enamus nulliks, mis võimaldab vähendada süsteemi keerulisuse astet oluliselt. Lainefunktsiooni võime siis esitada kujul

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k} - \vec{G}} e^{i(\vec{k} - \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad .$$
(5.33)

Arvestades pöördvõre vektorit ning nõuet, et \vec{k} oleks esimeses Brillouini tsoonis, võib siit näidata, et energia jaoks saame seose $E(\vec{k} + \vec{G}') = E(\vec{k})$, kus \vec{G}' on suvaline pöördvõre vektor.

Vaatleme edasi 1-mõõtmelist juhtumit. Analoogiliselt ühemõõtmelise võrega, kui võre konstant on *a*, siis $g = \frac{2\pi}{a}$. Potentsiaalne energia on siis antav järgmise reaksarendusena:

$$U(x) = \sum_{n} U_{n} e^{ingx} \quad . \tag{5.34}$$

Lihtsuse mõttes võtame võrrandisüsteemis (5.32) nullist erinevaks vaid järgmised konstandid:

 c_k , c_{k-g} , c_{k+g} . Siis tuleb süsteemist (5.32) vaid kolm võrrandit, mille lahenditeks on iga k väärtuse jaoks saame kolm erinevat energia väärtust E_1 , E_2 ja E_3 . Joonistel 5.6 on kujutatud antud situatsioon. Kõrvutiasetsevate Brillouini tsoonide jaoks hakkavad lahendused kattuma – paraboolid ulatuvad naabertsoonidesse. Kui võrrandisüsteemis (5.32) võtta nullist erinevaks näiteks 5 konstanti (c_k , c_{k-g} , c_{k+g} , c_{k-2g} , c_{k+2g}), siis oleks süsteemis 5 lahendit ning iga k väärtuse jaoks 5 energia väärtust (vt joonis 5.6 b).

Lõplike mõõtmetega võre korral on tegelikult ülemiste ja alumiste energiaribade vahel vahed

erinevalt lõpmatu pikast võrest (vt joonis 5.6 c ja d). Energiaribade vahelised alad ongi nn keelutsoon – sellise energiaga elektrone ei saa eksisteerida. Kuigi igale *k* väärtusele vastab 3 energia väärtust. Siis leidub energia väärtusi, millele ei saa vastavusse seada ühtegi lainevektori *k* väärtust. Tegelikult on ka ribade sees erinevad olekud eristatud energiavahemikega, kuid ribade sees on erinevat olekute vahelina kaugus nii väike, et võime eeldada, et ribade sees on energia sõltuvus *k*-st peaaegu pidev funktsioon ning energia saab omandada kõiki riba energia väärtusi.

k saab käsitleda kui lainevektorit, kuid tegelikult saab seda käsitleda ka kui elektroni olekut kirjeldavat kvantarvu (analoog k tähendusele võre võnkumiste korral). Näiteks aatomifüüsikas on n – elektroni peakvantarv, määrab ära elektroni energia, l, m – määravad elektroni sfäärilise sümmeetria aatomis. Tahkises on sümmeetria seotud võre perioodilisusega, k on selle perioodilisusega seotud kvantarv.



Joonis 5.6.

Katsume järgnevad natuke selgitada, millest on tingitud energiaribade vahelised vahed. Eeldame, et vaba elektron liigub risti võre sõlmedega, mis on üksteisest kaugusel *a*. Sel juhul on elektroni lainefunktsioon $\psi(x) \propto e^{ikx}$ ses suunas. St, elektron käitub lainena, kusjuures lainepikkus $\lambda = \frac{2\pi}{k}$. Selline laine täidab Braggi tingimust, kui $k = \frac{\pi n}{a}$, st sel juhul peegeldab võre lainet mõnevõrra. Kui võre on väga suur, siis peegeldub laine osaliselt tagasi. St, leidub kaht tüüpi seisvat

lainet:

$$\psi_{+} \propto e^{i\frac{\pi x}{a}} + e^{-i\frac{\pi x}{a}} = 2\cos\frac{\pi x}{a}$$
$$\psi_{-} \propto e^{i\frac{\pi x}{a}} - e^{-i\frac{\pi x}{a}} = 2i\sin\frac{\pi x}{a}$$

Nende tõenäosuslainete moodulid on toodud joonisel 5.7. Ioonide potentsiaaliaukudes asuvad kas lainete miinimumid või maksimumid.

Joonis 5.7.

••••

5.4. Reaalsete tahkiste energiatsoonid

hjk



Joonis 5.8. Metallide energiatsoonid. Ülemisel pildil on energia sõltuvus lainevektorist *k* ühe valitud suuna korral. Fermi energia on ülemises tsoonis, seega on piisavalt võimalikke juhtivuselektrone. Alumisel pildil on tegemist kolmemõõtmelise juhuga. Nagu näha kattuvad sel juhul juhtivus- ja valentstsoonid erinevaid sihte pidi. Samuti on võib näha, et Fermi energia ja juhtivustsooni vahel pole keelutsooni.



Joonis 5.9. Pooljuhtide energiatsoonid. Nii Si kui ka GaAs korral on juhtivus- ja valentstsooni vahel keelutsoon. Tsoonid ei kattu erinevaid sihte pidi.



Joonis 5.10. Metallide ning pooljuhtide-isolaatorite erinevus. a) Olekute tihedus vaba elektroni mudeli korral; b) olekute tihedus peaaegu vaba elektroni mudeli korral, kui ilmneb keelutsooni olemasolu; c) hõivatud olekud on tähistatud halliga – metallis on juhtivustsoonis palju vabu olekuid; d) pooljuhi korral asub keemiline potentsiaal (antud kursuse raames oleme seda nimetanud Fermi energiaks sarnaselt metalli käsitlusele) valentstsooni ja juhtivustsooni vahel.

6. Pooljuhid

Tahkistes võib juhtivus erineda kuni 25 suurusjärku. Isegi metallide hulgas on suur elektrijuhtivuse erinevus. Tahkiste juhtivus sõltub temperatuurist ja see sõltuvus on erinevat tüüpi tahkiste (metallid, pooljuhid, dielektrikud) korral erinev.

Pooljuhtide ja dielektrikute eristuse aluseks on võetud keelutsooni laius. Öeldakse, et kui tahkise keelutsooni laius on üle 3 eV, siis on tegemist dielektrikuga. Kui keelutsooni laius on alla 3 eV, siis leidub piisavalt palju elektrone, mis võivad väikese pinge korral minna valentstsoonist üle juhtivustsooni ning tahkis hakkab juhtima elektrit.

Paljud pooljuhid on Si või Ge-tüüpi, neil on ka sama keemiline side. Pooljuhte eristatakse sageli keemilise sideme järgi. Näiteks SiC sisaldab vaid IV rühma elemente, GaAs III ja V rühma elemente, CdSe II ja VI rühma elemente. Pooljuhtide elektrijuhtivus sõltub väga tugevalt defektidest ja lisanditest. Viimane on eriti oluline pooljuhtide juhtivuse täpseks määramiseks. Tabelis 6.1 on toodud mõningate pooljuhtide keelutsooni laius võrreldes dielektrikute keelutsooni laiusega.

Materjal	Keelutsooni laius (eV)
InSb	0,18
InAs	0,36
Ge	0,67
Si	1,11
GaAs	1,43
CdSe	1,74
SiC	2,3
Teemant	5,5
MgF ₂	11
Al ₂ O ₃	9,5

Tabel 6.1. Mõningate materjalide keelutsooni laius.

6.1. Omajuhtivusega pooljuhid

Pooljuhi elektrijuhtivust võib mõjutada juba väga tilluke lisandite hulk, töötlemisviis jm. Ideaalselt puhtaid kristalle on äärmiselt raske saada ning tehnoloogilises mõttes ei ole nende kasutamine väga oluline. Samas on nende puhul füüsikaline seletus lihtsam ja omajuhtivusega pooljuhtide teooriat saab üle kanda lisandjuhtivusega pooljuhtidele.

Definitsiooni kohaselt on pooljuht või dielektrik (isolaator) tahkis, mille keemiline potentsiaal (metallide puhul Fermi energia) T=0 juures on energia, millel olekute tihedus on 0. St, kuni teatava energia väärtuseni on kõik olekud täidetud, edasi tühjad.

Formaalselt võime laengukandjate tiheduse juhtivustsoonis leida järgmiselt:

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f(E, T) dE, \qquad (6.1)$$

kus E_c on juhtivustsooni minimaalne energia. Augud (ehk puuduvad elektronid) paiknevad valentstsoonis. Aukude tihedus on

$$n = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{E_{v}} g_{v}(E) [1 - f(E, T)] dE, \qquad (6.2)$$

kus E_V on valentstsooni maksimaalne energia.



Joonis 6.1. Omajuhtivusega pooljuhid. a) Pooljuhi olekute tihedus; b) Fermi-Diraci jaotus kindlal temperatuuril; c) hõivatud olekute tihedus juhul, kui keemiline potentsiaal (vrdl. - Fermi energia) on valentstsooni juures; d) hõivatud olekute tihedus juhul, kui keemiline potentsiaal on valentstsooni ja juhtivustsooni vahelise keelutsooni keskel.

Lihtsustava eeldusena arvestame, et enamus juhtivaid auke on E_V juures ning enamus juhtivaid elektrone on E_C juures. Võtame $E_V=0$ ning $E_C=Eg$ ehk keelutsooni laius.

Leiame nüüd elektroni efektiivse massi m_e' (kuivõrd elektron liigub teiste osakeste mõjuväljas, võime vaadelda selle liikumist kui peaaegu vaba elektroni liikumist, kuid suurema või väiksema massiga kui elektroni tegelik mass, samuti – tema jaoks on ioonide elektriväli varjestatud elektronkatte sisemiste elektronide poolt). Kui välise elektrivälja tugevus on ε , siis on elektroni kiirendus

$$a = -\frac{e \varepsilon}{m'_e}$$
.

Kui $m_e' > 0$, siis toimub elektroni normaalne liikumine. Kui $m_e' < 0$, siis liigub elektron normaalsele liikumisele vastassuunas. Saab näidata, et elektroni efektiivne mass sõltub tema energiast ning lainearvust (lainevektorist) *k* järgmiselt:

$$m_{e}' = \hbar^{2} \left(\frac{d^{2} E(k)}{dk^{2}} \right)^{-1}$$
 (6.3)

Juhtivustsoonis kehtib järgmine dispersiooniseos (näitab, kuidas energia või sagedus sõltub lainearvust):

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_{e'}} \quad . \tag{6.4}$$

Olekute tihedusefunktsioon on vastavalt vaba elektroni mudelile järgmine:

$$g_{c}(E)dE = \frac{V}{2\pi^{2}} \sqrt{\left(\frac{2m_{e}'}{\hbar^{2}}\right)^{3} (E - E_{g}) dE}.$$
(6.5)

Valentstsooni jaoks on aukude (vakantside) dispersiooniseost

$$E = -\frac{\hbar^2 k}{2m_h^2} \quad , \tag{6.6}$$

kus m_h on augu efektiivne mass. Olekute tihedusfunktsioon on

$$g_V(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \sqrt{\left(\frac{2m_h^2}{\hbar^2}\right)^3 (-E)} dE \quad .$$
(6.7)

Et elektronide ja aukude kontsentratsiooni seostest (6.1) ja (6.2) leida, teeme järgmise lihtsustuse – eeldame, et keemiline potentsiaal μ on keelutsooni keskel. Kui keelutsooni laius on mõnikümmend mV, siis võib Fermi-Diraci jaotuse kirjutada elektronide jaoks kujul:

$$f(E,T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_BT} + 1} \approx e^{-(E-\mu)/k_BT} \quad .$$
(6.8)

Aukude jaoks saame samamoodi

$$1 - f(E, T) = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \approx e^{(E-\mu)/k_B T} \quad .$$
(6.9)

Sisuliselt on siin Fermi-Diraci jaotus asendatud klassikalise Boltzmanni jaotusega. Võrdustest (6.1) ja (6.2) integraalide võtmisega saame

$$n_{e} = N_{eff}^{C} e^{-(E_{g}-\mu)/k_{B}T} = 2\left(\frac{2\pi m_{e}' k_{B}T}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} e^{-(E_{g}-\mu)/k_{B}T} , \qquad (6.10)$$

kus $N_{e\!f\!f}^{C}$ on olekute efektiivne arv ruumalaühiku kohta juhtivustsoonis. Analoogiliselt saame aukude kontsentratsiooniks

$$n_{h} = N_{eff}^{V} e^{-\mu/k_{B}T} {.} {(6.11)}$$

Selliste lihtsustusega on kaduma läinud kogu info juhtivustsooni ja valentsitsooni struktuuri kohta ning energiate tiheduse kohta nendes. Sellega tundub, et kogu pooljuhi elektrijuhtivuse saab taandada ühele diskreetsele energiaolekule (kahele tegelikult). Info on tegelikult peidetud taandatud massidesse. Samuti, kui arvestame, kuidas laengukandjate kontsentratsioon sõltub temperatuurist, siis on temperatuurist sõltuvus peidetud ka $N_{e\!f\!f}$ -desse, siiski on see sõltuvus ebaolulisem (nõrgem) sellest, mis on peidus eksponentsiaalses osas. Elektronide ja aukude kontsentratsioonide korrutis on igal temperatuuril

$$n_h n_e = N_{eff}^V N_{eff}^C e^{-E_g/k_B T}$$

ja see ei sõltu keemilisest potentsiaalist. Seda korrutist nimetatakse sageli massi (jäävuse või mõju) seaduseks. Kui tegemist on omajuhtivusega pooljuhtidega, siis on aukude kontsentratsioon ilmselt võrdne elektronide kontsentratsiooniga ning võime kirjutada

$$n_e = n_p = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (m_e' m_h')^{3/4} e^{-E_g/k_B T} \quad .$$
(6.12)

Näeme, et pooljuhtide elektrijuhtivuses osalevate laengukandjate (augud ja elektronid) kontsentratsioon sõltub tugevalt temperatuurist. Näiteks ränil on $E_g = 1.11 \, eV$, temperatuuril 150K on $n_e = 4,1\cdot 10^6$ 1/m³ ning temperatuuril 300 K on $n_e = 1,5\cdot 10^{16}$ 1/m³. Kuivõrd vabade laengukandjate kontsentratsioon on otseselt seotud aine elektrijuhtivusega, siis seetõttu pooljuhtide elektrijuhtivus temperatuuri tõusul suurenebki (st, takistus väheneb).

Laengulise neutraalsuse tingimusest saab leida ka keemilise potentsiaali:

$$\mu = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h'}{m_e'} \quad . \tag{6.13}$$

Kui elektronide ja aukude efektiivsed massid on võrdsed, siis on keemiline potentsiaal täpselt keelutsooni keskel, vastasel juhul sõltub keemilise potentsiaali väärtus temperatuurist. Kui aukude efektiivne mass on suurem kui elektronide efektiivne mass (elektronide liikuvus on suurem), siis on keemiline potentsiaal nihkunud juhtivustsooni poole. Kui elektronide efektiivne mass on suurem kui aukudel, siis on keemiline potentsiaal nihkunud valentstsooni suunas.

6.2. Lisandjuhtivusega pooljuhid

Lisandaatomid suurendavad kas aukude või elektronide kontsentratsiooni. Juba väga väike kogus lisandaatomeid suurendab pooljuhi juhtivust oluliselt. Näiteks ränis on ühes kuupmeetris 5.10²⁸ aatomit. Toatemperatuuril on puhtal ränil juhtivuselektronide ja aukude arv ühes kuupmeetris $1.5 \cdot 10^{16}$. Samas, praegu on võimalik saada räni sellise puhtuseastmega, et ühes kuupmeetris oleks lisandeid 10¹⁸. Kui näiteks lisandaatomeid on 1 aatom miljoni räni aatomi kohta, siis on lisatud laengukandjate kontsentratsioon umbes 300000 korda suurem (ehk $5 \cdot 10^{22}$ $1/m^3$) kui puhta räni laengukandjate kontsentratsioon. Ja seega on suurem ka lisandaatomitega räni juhtivus (ja väiksem takistus). Seetõttu võime öelda, et pooljuhtide elektrijuhtivus on tingitud tegelikult praktiliselt ainult lisanditest, omajuhtivuse roll selles on üsna väike. Samas, võrreldes pooljuhtide lanegukandjate kontsentratsiooni elektrijuhtidega, on see ikkagi oluliselt väiksem. Näiteks 1valentsetel metallidel loetakse Drude mudeli järgi, et iga metalli aatomi kohta on 1 juhtivuselektron (kvantmehaanika mudel piiras juhtivuselektronide arvu oluliselt), st nende kontsentratsioon oleks suurusjärgus $5 \cdot 10^{28}$ $1/m^3$. Nagu näha, on see umbes miljon korda suurem kui lisandaatomite räni laengukandjate kontsentratsioon. Seetõttu on metallide elektrijuhtivus oluliselt parem kui pooljuhtidel. Kui pooljuhtidel hakkab temperatuuri tõusul suurenema vabade langukandjate arv, siis metallidel see nii ei ole (tegelikult, suureneb, aga võrreldes pooljuhtidega, ei mängi see suurt rolli), samas suureneb põrgete tõenäosus vastu aatomeid ning seetõttu ka metalli takistus.

6.3. Pooljuhtseadised

6.3.1. pn-siire

Kö

6.3.2. Transistorid

Jlk

6.3.3. Optoelektroonilised seadised

7. Magnetism

jl