

**ПРОГРАММА**  
**спецкурса «Физическая химия твердого тела» для студентов 4-го курса**  
**специальности 1-31 05 01 «Химия»**

Общее количество аудиторных часов по дисциплине - 84/

Из них лекций – 36 часов, семинарских – 6 часов, лабораторных – 30 часов/

Всего часов с самостоятельной работой студентов – 115 часов/

Автор-составитель — Самохвал Виктор Васильевич, доктор химических наук, доцент.

**Оглавление**

Пояснительная записка .....	1
1. Кристаллическое состояние и классификация твердых тел .....	2
2. Основы зонной теории твердых тел .....	2
3. Статистика электронов в кристаллических твердых телах.....	3
4. Явления переноса в твердых телах.....	3
5. Контактные явления в твердых телах .....	4
6. Оптические свойства полупроводников .....	5
Темы семинарских занятий .....	5
Вопросы для коллоквиумов к лабораторным работам.....	6
Вопросы по физической химии твердого тела для промежуточного контроля и экзамена (2011-2012 уч.г) .....	7
Литература.....	9

**Пояснительная записка**

Задачей спецкурса «Физическая химия твердого тела» является освоение студентами специальности 31 05 01- «Химия», специализации «Физическая химия» основных свойств и методов исследования кристаллического состояния. Студенты освоят основы рентгеноструктурного исследования кристаллов, классификацию твердых тел по механизмам химической связи и электропроводности, зонную теорию и статистику электронов в твердых кристаллических телах, некоторые явления переноса в металлических и полупроводниковых системах (электропроводность, теплопроводность, термоэлектричество, гальваномагнитные явления, явления на границах различных проводников в отсутствие внешнего поля и при приложении его), оптические свойства полупроводников.

В рамках семинарских занятий студенты готовят доклады по выбору из перечня предложенного списка тем или по другим темам, согласованным с преподавателем. Цель их - приобретение навыков сравнительного анализа физико-химических свойств конкретных полупроводниковых веществ, а также

самостоятельного изучения процессов, протекающих в объеме и на поверхности полупроводника и лежащих в основе действия полупроводниковых устройств.

Целью лабораторного практикума является овладение приемами и методами исследования электрофизических и оптических свойств полупроводниковых веществ, а также изучения явлений, лежащих в основе работы полупроводниковых приборов (полупроводниковый диод, транзистор, фотосопротивление).

Полученные знания и навыки необходимы для работы в различных областях физической химии твердого тела, в том числе в сфере полупроводниковой электроники.

## **1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

*1.1. Кристаллическое состояние и его описание.* Монокристаллы и поликристаллы. Закон постоянства междугранных углов кристалла. Симметрия кристалла, элементы внешней и внутренней симметрии кристаллов. Симметричные преобразования. Виды симметрии, пространственные группы симметрии. Типы пространственных решёток (ячейки Бравэ), сингония. Классификации кристаллов по признакам симметрии. Структура кристалла и структурный тип.

*1.2. Классификация кристаллов.* Классификация кристаллов по типу химической связи и электропроводности (металлы, полупроводники, твердые электролиты, диэлектрики). Критерии полупроводниковых и металлических свойств кристаллических веществ. Классификация твердых электролитов по механизмам разупорядоченности. Примеры простых и сложных веществ с различным характером проводимости.

*1.3. Основы рентгеноструктурных исследований кристаллов.* Индексы Миллера для кристаллографических плоскостей, направлений и узлов. Межплоскостные расстояния. Аналитическая связь между постоянной решетки и межплоскостным расстоянием. Рентгеновское излучение, спектры испускания и поглощения рентгеновских лучей. Дифракция рентгеновских лучей, Уравнение Вульфа-Бреггов. Метод порошка в рентгеноструктурном анализе. Рентгенофазовый анализ.

## **2. ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Энергетический спектр изолированного атома. Качественный анализ энергетического спектра металлических, ковалентных и ионных кристаллов. Понятие запрещенной зоны, валентной зоны, зоны проводимости в полупроводниках. Уравнение Шредингера для электронов в кристалле. Волновые функции свободного электрона и электрона в периодическом поле кристалла (функция Де-Бройля и функция Блоха). Волновой вектор электрона. Оператор Гамильтона в уравнении Шредингера для электронов в кристалле. Адиабатическое и одноэлектронное приближения. Зависимость энергии

электрона в кристалле от его волнового вектора. Зависимость энергии электронов в кристалле от волнового вектора в случае "абсолютно" сильной и слабой связей. Зависимость энергии электронов в кристалле от волнового вектора в случае сильной связи. Учет ограниченности кристалла и периодичности волновой функции. Дискретность значений волнового вектора электрона в ограниченном кристалле. Зона Бриллюэна и принцип Паули для электронов в кристалле. Эффективная масса электрона и понятие электронно-дырочной проводимости в полупроводниках.

### **3. СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

Фазовое пространство. Расчет числа электронных состояний для заданного интервала значений энергии. Распределение электронов по энергии в кристалле. Функция распределения Ферми и её свойства. Условия вырожденности и невырожденности электронного газа. Реализация условий вырожденности и невырожденности в различных системах. Химический потенциал (уровень Ферми) электронов в металлах. Химический потенциал (уровень Ферми) и средняя энергия электронов в металле. Концентрация свободных электронов и дырок в полупроводнике (универсальное соотношение). Химический потенциал (уровень Ферми) и концентрация носителей тока в собственном полупроводнике. Электронно-дырочное равновесие. Электроактивные дефекты в полупроводниках. Химический потенциал (уровень Ферми) и концентрация носителей тока в примесных полупроводниках. Статистика электронов в случае собственной и примесной проводимости. Явление компенсации примесей в полупроводнике.

### **4. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

*4.1. Электропроводность твердых тел.* Удельная электропроводность и её элементарный расчет. Длина свободного пробега и дрейфовая подвижность электронов. Влияние механизма рассеяния электронов на температурную зависимость их подвижности. Особенности рассеяния на тепловых колебаниях атомов и ионизованных примесях. Электропроводность полупроводников различных типов, металлов, твердых электролитов и диэлектриков. Связь между содержанием примесей и электропроводностью в полупроводниках. Области примесной и собственной проводимости, «истощения» примесей. Особенности электропроводности в поликристаллических системах.

Электропроводность полупроводников в сильных электрических полях. Критерий сильного электрического поля. Влияние сильного поля на подвижность электрона в полупроводнике (модель упругого рассеяния электронов). Влияние сильного поля на концентрацию носителей тока (термоэлектронная ионизация, эффект Штарка, эффект Зинера). Эффект Ганна в многодолинных полупроводниках.

*4.2. Ионная электропроводность твердых тел.* Дефекты в ионных

кристаллах. Твердые электролиты и смешанные ионно-электронные проводники. Классификация твердых электролитов по типам разупорядоченности: собственная, примесная, структурная. Аморфные твердые электролиты. Методы исследования твердых электролитов. Способы измерения перенапряжения электродов. Импендансные измерения. Определение чисел переноса.

Классификация гальванических элементов с твердыми электролитами. Особенности гальванических элементов и других электрохимических устройств с применением твердых электролитов и смешанных ионно-электронных проводников.

*4.3. Теплопроводность твердых тел.* Явление теплопроводности. Электронная и фононная составляющие теплопроводности. Связь электропроводности с теплопроводностью в металлах и полупроводниках, правило Видемана-Франца. Фононная теплопроводность и теплоемкость твердых тел. Температурная зависимость теплопроводности.

*4.4. Термоэлектрические явления в твердых телах.* Термоэлектрические явления: их виды и природа. Термодинамическая связь между термоэлектрическими коэффициентами. Особенности термоэлектрических явлений в металлах и полупроводниках. Статистическая теория термоэлектричества в полупроводниках. Зависимость коэффициента термоЭДС в полупроводнике от концентрации свободных электронов и температуры. Влияние типа проводимости полупроводника на знак термоЭДС. ТермоЭДС в полупроводниках со смешанной проводимостью. ТермоЭДС в металлах.

*4.5. Гальваномагнитные и термомагнитные явления в твердых телах.*

Продольные и поперечные гальваномагнитные явления в проводниках. Эффект Холла в металле, собственном и примесном полупроводнике. Влияние магнитного поля на электропроводность твердых тел, магнетосопротивление. Гальваномагнитные эффекты Эттинггаузена и Нернста. Виды и природа термомагнитных явлений.

## **5. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

Основные типы вольт-амперных характеристик контактов различных проводников. Неоднородные полупроводники без изменения и с изменением типа проводимости, р-п переход. Диффузионный ток и ток проводимости в неоднородных полупроводниках. Внутреннее электрическое поле в неоднородных полупроводниковых структурах. Схема энергетических уровней и высота потенциального барьера в р-п переходах. Р-п переход при приложении внешнего напряжения и его вольт-амперная характеристика, Ток насыщения и его зависимость от концентрации носителей тока и длины диффузии в тонком р-п переходе. Инжекция неосновных носителей тока и ее влияние на величину обратного тока. Контакт «металл-полупроводник». Контакт «металл(1) - вакуумный зазор - металл(2)». Омический контакт. Обращенные и туннельные р-п переходы. Гетеропереходы, Р-п-р переход, качественный анализ действия биполярного транзистора. МДП -структуры и полевой транзистор.

## 6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Механизмы оптического поглощения в полупроводниках: а) поглощение свободными электронами; б) собственное поглощение; в) примесное поглощение; г) экситонное поглощение; л) поглощение оптическими колебаниями атомов кристалла. Прямые и непрямые переходы при собственном поглощении. Фотопроводимость, механизм отрицательной фотопроводимости. ФотоЭДС в р-п переходе, роль р-п перехода в ее возникновении.

Циклотронный резонанс. Определение эффективной массы электрона из измерений частоты резонансного поглощения поляризованного электромагнитного излучения.

Методы создания инверсной заселенности электронов в полупроводниках. Стимулированное излучение в полупроводниках. Полупроводниковые лазеры.

### ТЕМЫ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

1. Проблемы современного материаловедения
2. Физико-химические свойства кремния и германия.
3. Физико-химические свойства полупроводников  $A^{III}B^V$
4. Физико-химические свойства полупроводников  $A^{II}B^{VI}$
5. Тройные алмазоподобные полупроводники.
6. Твёрдые оксиды металлов и их применение.
7. Полупроводниковые твёрдые растворы.
8. Поликристаллические полупроводники.
9. Широкозонные полупроводники.
10. Аморфные полупроводники.
11. Органические полупроводники.
12. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости.
13. Твёрдые электролиты и смешанные ионно-электронные проводники.
14. Физико-химия поверхности полупроводников.
15. Поверхностные состояния в полупроводниках. Эффект поля.
16. Гетеропереходы и МДП-структуры.
17. Нелинейные электрические явления в неоднородных полупроводниках.
18. Фотоэлектрические явления в полупроводниках.
19. Рекомбинационные явления в полупроводниках.
20. Стимулированное излучение в полупроводниках.
21. Действие излучения на полупроводники.
22. Теплопроводность полупроводниковых материалов.
23. Кроссбар технологии в микроэлектронике (Журнал «В мире науки», №3, 2006 год)
24. Квантовая спинтроника. (Журнал «В мире науки», №1, 2008 год)

## **ВОПРОСЫ ДЛЯ КОЛЛОКВИУМОВ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ**

### **Работа №1 «Электропроводность твёрдых тел»**

1. Функция Ферми. Вырожденный электронный газ. Вид функции Ферми при  $T=0\text{ К}$  и  $T \gg \text{К}$ .
2. Химический потенциал (уровень Ферми) и средняя энергия электронов в металле. Концентрация свободных носителей тока в металлах.
3. Концентрация электронов и дырок в полупроводнике (универсальное соотношение).
4. Химический потенциал (уровень Ферми) и концентрация носителей тока в собственном полупроводнике.
5. Электронно-дырочное равновесие.
6. Электроактивные дефекты в полупроводниках.
7. Химический потенциал (уровень Ферми) и концентрация носителей тока в примесных полупроводниках
8. Электропроводность и понятие подвижности носителей тока.
9. Температурная зависимость подвижности электронов в кристаллах.
10. Электропроводность металлов и полупроводников различных типов.

### **Работа №2 «Термоэлектрические явления в полупроводниках и металлах»**

1. Термоэлектрические явления и их качественная природа.
2. Связь между термоэлектрическими коэффициентами. Абсолютная термоэдс.
3. Термоэдс для контактов «металл – металл» и «металл-полупроводник». Статистическая теория явления термоэдс в невырожденных полупроводниках.
4. Температурная зависимость коэффициента термоэдс для полупроводниковых веществ.
5. Определение типа проводимости по исследованию термоэдс. Другие применения термоэлектрических явлений.

### **Работа №3 «Электрические свойства контакта «металл-полупроводник»**

1. Энергетическая схема контакта "металл-полупроводник".
2. Связь высоты потенциального барьера с контактной разностью потенциалов.
3. Энергетическая схема контакта "металл-полупроводник" при приложении внешнего напряжения разной полярности.
4. Выпрямляющие свойства контакта "металл-полупроводник".
5. Омический контакт (определение и методы создания).

### **Работа №4 «Полупроводниковые p-n переходы»**

1. Неоднородные полупроводники без изменения и с изменением типа проводимости. Внутреннее электрическое поле в неоднородном полупроводнике. P-n переход.
2. Электрическое сопротивление p-n перехода.

3. Токи в p-n переходе. Энергетическая схема p-n перехода при равновесии и при приложении внешнего напряжения.
4. Туннельный и обращённый p-n переходы.
5. Биполярный и полевой транзисторы.

#### **Работа №5 «Оптические свойства полупроводников»**

1. Оптическое поглощение в полупроводниках и его механизмы. Коэффициент оптического поглощения в полупроводниках.
2. Прямые и непрямые переходы при собственном поглощении в полупроводниках.
3. Фотопроводимость полупроводников.
4. Фотоэдс в полупроводниках. Роль p-n перехода в возникновении фотоэдс. Практическое применение явлений фотопроводимости и фотоэдс.

#### **Работа №6 «Методы структурного анализа кристаллических веществ»**

1. Симметрия кристаллического состояния. Тип структуры и пространственная решётка.
2. Индексы Миллера плоскостей, направлений, узлов в кристалле.
3. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах. Формула Вульфа-Бреггов.
4. Число линий на рентгенограмме и их интенсивность (на примере кубических кристаллов).
5. Индексирование рентгенограмм.
6. Определение межплоскостных расстояний, постоянной решётки, числа атомов в ячейке.
7. Применение рентгеноструктурных исследований для изучения твёрдофазных превращений и реакций, фазового и количественного анализов состава кристаллических твёрдых тел.

#### **ВОПРОСЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОНТРОЛЯ И ЭКЗАМЕНА (2011-2012 уч.г)**

1. Предмет физической химии твердого тела. Историческая справка.
2. Кристаллическое состояние. Внутренняя и внешняя симметрия кристаллического состояния.
3. Пространственная решетка и тип структуры.
4. Химическая связь в кристаллах. Классификация кристаллов по механизмам электропроводности.
5. Индексы Миллера плоскостей, осей и узлов кристаллической решетки.
6. Рентгеновское излучение. Спектры испускания и поглощения рентгеновских лучей. Дифракция рентгеновских лучей. Уравнение Вульфа-Бреггов.
8. Метод порошка в рентгеноструктурном анализе.
9. Рентгенофазовый анализ.
10. Энергетический спектр изолированного атома.
11. Качественный анализ энергетического спектра металлических и

- ковалентных кристаллов.
12. Качественный анализ энергетического спектра ионных кристаллов.
  13. Волновые функции электронов в кристалле.
  14. Оператор Гамильтона для электронов в кристалле.
  15. Зависимость энергии электронов в кристалле от волнового вектора в случае "абсолютно" сильной и слабой связей.
  16. Зависимость энергии электронов в кристалле от волнового вектора в случае сильной связи.
  17. Учет ограниченности кристалла и периодичности волновой функции.
  18. Зона Бриллюэна и принцип Паули для электронов в кристалле.
  19. Эффективная масса и понятие дырочной проводимости.

### *ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ КОНТРОЛЬ*

20. Число электронных состояний.
21. Химический потенциал электронов и вырожденный электронный газ.
22. Химический потенциал электронов и их средняя энергия в металлах.
23. Концентрация электронов и дырок в полупроводнике /универсальное соотношение/.
24. Химический потенциал и концентрация носителей тока в собственном полупроводнике.
25. Электронно-дырочное равновесие.
26. Электроактивные дефекты в полупроводниках.
27. Химический потенциал и концентрация носителей тока в примесных полупроводниках
28. Электропроводность и понятие подвижности носителей тока.
29. Температурная зависимость подвижности электронов в кристаллах.
30. Электропроводность полупроводников различных типов.
31. Электропроводность металлов.
32. Влияние сильного поля на подвижность носителей тока в полупроводниках.
33. Влияние сильного поля на концентрацию носителей тока в полупроводниках.
34. Эффект Ганна в многодолинных полупроводниках.

### *ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ КОНТРОЛЬ*

35. Термоэлектрические явления и их природа.
36. Термодинамическая связь между термоэлектрическими коэффициентами.
37. Статистическая теория термоэдс в полупроводниках.
38. Эффект Холла.
39. Магнетосопротивление.
40. Неоднородные полупроводники.
41. Р-п переход. Схема энергетических уровней и высота потенциального барьера.
42. Р-п переход при приложении внешнего напряжения. Вольт-амперная характеристика р-п перехода.

43. Контакт "металл-полупроводник". Омический контакт.
44. Теория выпрямления для тонкого р-п перехода.
45. Обращенные и туннельные р-п переходы.
46. Р-п-р переход. Полевой транзистор.

### *ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ КОНТРОЛЬ*

47. Виды оптического поглощения в полупроводниках.
48. Фотопроводимость и фотоэдс.
49. Стимулированное излучение в полупроводниковых системах.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: В 2 томах .-М.: Металлургия, 1995.-т.1-480с.. т.2-320с.
2. Гончаров Е.Г. и др. Химия полупроводников. Изд-во Воронеж.ун-та,1995.- 272с.
3. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. – М.: Высш. шк., 1993.-352с.
4. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.:Энергоатомиздат, 1985.
5. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. -М.: Высш. шк., 1977.-352с.

### **ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Калужина С.А. Электрохимия и коррозия полупроводников. Изд-во Воронеж.ун-та,1995.-118с.
2. Забродский А.Г. и др. Электронные свойства неупорядоченных систем. СПб.:Наука,2000.-70с.
3. Кинетические и оптические явления в сильных электроических полях в полупроводниках и наноструктурах. (Воробьев Л.Е., Данилов С.И., Ивченко Е.Л. и др.)- СПб.:Наука,2000.-157с.
4. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела. -М.: Высш. шк., 2000.-494с.
5. Шретер Ю.Т. и др. Широкозонные полупроводники. .- СПб.:Наука,2001.- 124с.
6. Петров Ю.В. Введение в физику твёрдого тела. Московский физ.-техн.институт.-1999.- М. 1999.-195с.
7. Таман В.И. Физика полупроводниковых приборов. –Томск, 2000.-425с.
8. Юнович А.Э. Оптические явления в полупроводниках.-М.: Изд-во МГУ, 1986.
9. Парфианович И.А. Электронные свойства широкозонных полупроводников, Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1979.
10. Овсяк В.Н. Поверхностные состояния в полупроводниках, Новосибирск. Изд-во Новосибирского, 1980.

11. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1989.
12. Сокольников А.В., Тюрин Е.Г. МДП-структуры. Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 1986.
13. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твёрдых электролитов. М.: Химия, 1978.
14. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников, М.: Наука, 1972.
15. Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники. М.: Наука, 1988.
16. Бурре А., Меллер Х., Зингер Х. И др. Поликристаллические полупроводники. М.: Мир, 1989.
17. Аморфные полупроводники./Под ред. Бродски. М.: Мир. 1982.
18. Климов Б.Н., Цукерман Н. Гетеропереходы в полупроводниках. Саратов: Изд-во Сарат. Ун-та, 1976.
19. Голбан И.Н., Канцер В.Г., Малкова Н.М. и др. Полуметаллы и узкозонные полупроводники. Кишинёв: Изд-во АН Молдавии, 1988.
20. Бовин Л.А., Бродин М.С., Валах М.Я. и др. Физика соединений  $A^2B^6$ . М.: Наука, 1986.
21. Курносое А.И. Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. . -М.: Высш. шк., 1980.-327с.