

ТВЕРДІ ТІЛА

Сьогодні ми почнемо вивчення вибраних питань із курсу фізики твердого тіла, які включені у програму курсу молекулярної фізики. Література, яка рекомендована для цього розділу, - це

Н.Ашкрофт, Н.Мермин, Физика твердого тела, т1;

Ч.Киттель, Введение в физику твердого тела.

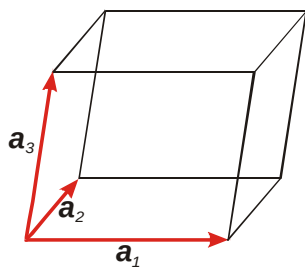
М.Шаскольская, Кристаллы, Кристаллография и др.

Більш детально ви ознайомитеся із цим курсом на спеціалізованих кафедрах, а зараз ви отримаєте лише деяке уявлення про нього. І почнемо ми з питання про кристалічний та аморфний стан речовини.

Кристалічний та аморфний стан речовини

Відомо, що є три агрегатні стани речовини: газ, рідина і тверде тіло. Тверді тіла, які є предметом нашого розгляду, можуть знаходитись у кристалічному або аморфному стані. Належність речовини до кожного з станів визначається взаємним розташуванням атомів у речовині.

У кристалічній речовині атоми розташовані впорядковано. Певний структурний елемент стало повторюється, утворюючи кристалічну структуру. Щоб просуватись далі у вивченні елементів кристалографії, введемо ще деякі поняття.



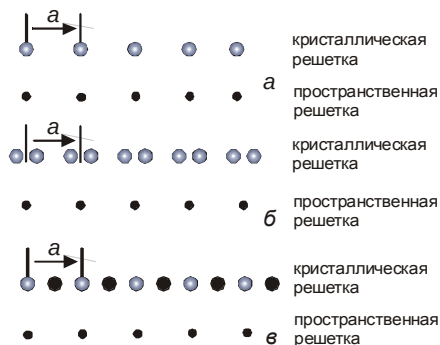
Розглянемо ідеальний кристал. Атомна структура називається ідеальним кристалом, якщо в ній є три некомпланарних вектори $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ і $\vec{a}_3$ при зсуві на кожний з яких вона не змінюється, тобто інваріантна. Нагадаю, що некомпланарними називають вектори, що не лежать в одній площині. Їх розташовують так, щоб вони утворювали праву трійку векторів. Зсув на кожний з таких векторів називається трансляцією. Об'єм паралелепіпеда, побудованого на цих векторах, буде дорівнювати мішаному добутку базових векторів, який можна записати по-різному

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3] = \vec{a}_2 \cdot [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1] = \vec{a}_3 \cdot [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2].$$

Якщо вектори $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ і $\vec{a}_3$ вибрані таким чином, що об'єм паралелепіпеда Ω має мінімально можливе значення, то ці вектори називають трансляційними або основними векторами трансляції, а побудований на них паралелепіпед - елементарною коміркою кристала.

Якщо відомі основні вектори трансляції, можна знайти сукупність точок

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

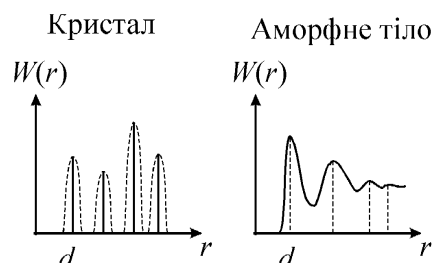


де $\vec{r}$ – довільна точка, а $n_{1,2,3}$ – довільні цілі числа (додатні, від'ємні та нуль). Ця сукупність точок при довільних значеннях $n_{1,2,3}$ утворює кристалічну ґратку, а самі точки мають назву вузлів кристалічної ґратки. Кристалічна ґратка є результатом усіх можливих трансляцій елементарної комірки.

Сама по собі кристалічна ґратка є математичною абстракцією. Кристалічна структура утворюється лише тоді, коли з кожним вузлом ґратки однаковим чином пов'язаний певний базис. Базисом може бути довільна сукупність атомів чи молекул, але завжди однакова біля кожного вузла. Це добре можна проілюструвати на одновимірній ґратці. Отже, можна записати

кристалічна ґратка + базис = кристалічна структура.

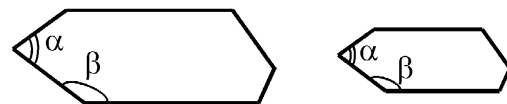
Тепер перейдемо до аморфних тіл. Головна особливість внутрішньої будови тіл, що знаходяться у аморфному стані, - відсутність так званого дальнього порядку, тобто характерної для кристалів повторюваності одного й того ж елементу структури. В той же час у аморфних речовин існує так званий ближній порядок, тобто деяка узгодженість у розташуванні у просторі сусідніх частинок. Із збільшенням відстані від вибраного атома така узгодженість зникає.



Такі особливості розташування атомів зумовлюють фізичні властивості як кристалів, так і аморфних тіл.

1) По-перше, кристалічні тіла анізотропні, чого повністю позбавлені аморфні тіла. Анізотропія – це залежність фізичних властивостей від напрямку. Але слід зауважити, що анізотропію властивостей можна експериментально зафіксувати лише на дуже досконалих монокристалах. Найчастіше досліджуються полікристалічні речовини, де окремі монокристали розташовані в просторі хаотично. Тому хоч кожний монокристал є анізотропним, полікристал буде ізотропним.

2) Кристали мають правильну геометричну форму. У всіх кристалах даної речовини за однакових умов кути між відповідними гранями кристалів однакові. Це закон сталості кутів кристалу, встановлений Стеноном у 1669 році на основі спостережень над багатогранними кристалами у природі. Ми можемо виростити кристал і великого розміру, і малого тієї ж самої величини. Але кути між однаковими гранями не зміняться.



3) Кристали розколюються вздовж певних площин.

4) Кристали, на відміну від аморфних тіл, мають фіксовану температуру плавлення.

І, найголовніше, кристали мають стійку симетрію. Якщо від монокристала відбити шматок і помістити у речовину, з якої він був вирощений, відбита частина буде відновлена.

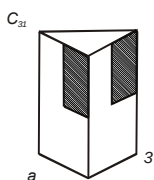
І тепер перейдемо до вивчення елементів симетрії кристалу.

Елементи симетрії кристалів.

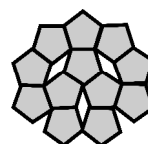
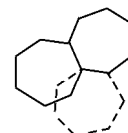
Давайте з'ясуємо, що таке симетрія взагалі. **Симетрія** – це властивість тіла суміщатися із самим собою під час деяких операцій або перетворень симетрії.

З однією операцією симетрії ми вже зустрічались на початку лекції – це трансляційна симетрія. Зсув всієї нескінченної кристалічної ґратки на основні вектори трансляції суміщає її із собою.

Наступні елементи симетрії мають назву точкових, оскільки при операції хоча б одна точка не змінює свого положення. При цьому якщо трансляційна симетрія обов'язкова для будь-якого кристала, ці елементи симетрії не є обов'язковим атрибутом кожного кристала. Їхній набір у різних кристалів різний і можуть бути кристали, що їхній не мають. Але їх наявність значно спрощує дослідження властивостей кристалу.

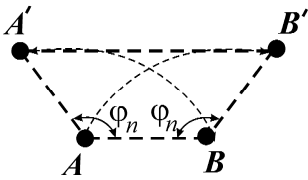


1) **Вісь симетрії n -го порядку.** Пряма, що проходить в тілі, називається його *віссю симетрії n -го порядку*, якщо тіло суміщається із собою при повороті навколо цієї прямої на кут $\frac{2\pi}{n}$. Кристал



може мати осі симетрії 2, 3, 4 і 6 – го порядків. Природно, як будь-яке тіло він має і вісь симетрії 1-го порядку. Осі інших порядків кристал не має тому, що вони не сумісні з трансляційною симетрією.

Як ілюстрацію до цього можна навести так званий рисунок Кеплера для осі 7-го порядку, або аналогічну побудову для осі 5-го порядку.



Довести наявність саме таких осей симетрії можна наступним чином. Візьмемо два сусідні вузли A і B . Якщо через вузол A проходить вісь n -порядку, то така ж вісь може бути проведена і через вузол B . Повернемо ґратку на кут $\varphi_n = \frac{2\pi}{n}$ навколо вузла B . Вузол A переміститься на

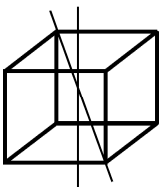
місце A' , а на місце A прийде інший вузол. Точка A' теж є вузлом ґратки, оскільки при повороті ґратка повинна суміститися із собою. Повернемо тепер ґратку навколо точки A в інший бік на той самий кут φ_n . Отримаємо точку B' . Якщо точки A' і B' співпадуть, отримаємо рівнобічний трикутник. Кути у ньому рівні і становлять 60° . Отже, $\varphi_n = 60^\circ$, $n = 6$, маємо вісь симетрії 6 порядку. Якщо ж точки A' і B' не співпадуть, то відстань $A'B'$ має бути кратною відстані AB . Фігура $ABB'A'$ у загальному випадку є трапецією (бічні сторони рівні і кути при одній з основ рівні), тому легко переконатися, що

$$A'B' = AB + 2AB \sin\left(\varphi_n - \frac{\pi}{2}\right) = AB - 2AB \sin\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_n\right) = AB(1 - 2\cos\varphi_n).$$

Оскільки відстані кратні, величина $1 - 2\cos\varphi_n$ має бути цілим числом. Якщо $1 - 2\cos\varphi_n = k$, звідси $\cos\varphi_n = \frac{1-k}{2}$, причому $\left|\frac{1-k}{2}\right| \leq 1$. Такій умові задовольняють числа $-1, 0, 1, 2, 3$. Для кожного з них

$k = -1$	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$
$\cos\varphi_n = 1$	$\cos\varphi_n = \frac{1}{2}$	$\cos\varphi_n = 0$	$\cos\varphi_n = -\frac{1}{2}$	$\cos\varphi_n = -1$
$\varphi_n = 2\pi$	$\varphi_n = \frac{\pi}{3}$	$\varphi_n = \frac{\pi}{2}$	$\varphi_n = \frac{2\pi}{3}$	$\varphi_n = \pi$
$n = 1$	$n = 6$	$n = 4$	$n = 3$	$n = 2$

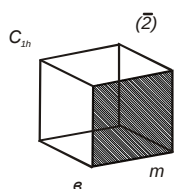
Тіло може мати відразу декілька різних осей симетрії. Безпосередньо з зображення куба на малюнку видно, що він має три осі 4-го порядку. Ці осі проходять через центри граней і паралельні сторонам куба. Він також має чотири осі 3-го порядку, що збігаються з діагоналями куба.



Сукупність всіх елементів симетрії тіла називають його групою симетрії. Для позначення груп симетрії використовують

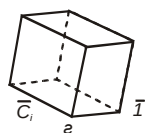
дві системи позначень: розроблену Шенфлісом і міжнародну. Якщо група симетрії містить тільки одну вісь симетрії n - порядку, то її позначення за Шенфлісом є C_n , де C походить від слова “циклічна” (cyclic). Міжнародне позначення групи - n . Таким чином, позначення група симетрії призми на малюнку є C_3 чи 3.

Розглянемо інші елементи симетрії, що може мати кристал.



2) Дзеркальна площина. Якщо відображення від якоїсь площини переводить кожний вузол ґратки в його дзеркальне зображення, то площина називається дзеркальною. Група симетрії тіла на малюнку зводиться до такого елемента. Її міжнародне позначення m (від mirror - дзеркало). По Шенфлісу – C_{1h} . Розуміти останнє позначення треба так: поворот на 2π навколо вертикальної осі (C_1), потім дзеркальне відображення відносно горизонтальної площини (h – horizontal). Сама по собі горизонтальність тут не має принципового значення. Кристал завжди можна так перевернути у просторі, що віддзеркалюватись він буде від горизонтальної осі.

S_2

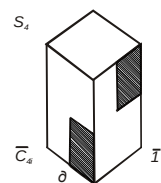


3) Центр інверсії. Нехай є деяка точка, від якої ми будемо відраховувати радіус вектор $\vec{r}(x, y, z)$. Якщо тіло інваріантне операції $\vec{r}(x, y, z) = -\vec{r}(-x, -y, -z)$, то точка відліку називається центром інверсії. Косокутний паралелепіпед на малюнку, має центр інверсії, що знаходиться в центрі паралелепіпеда. Позначення за Шенфлісом C_i (i від inversion - інверсія) і міжнародне - $\bar{1}$.

Це елементарні точкові операції симетрії. Буває, що окрема операція не є елементом симетрії, але в комбінації з іншою такою стає. Отже розглянемо такі варіанти.

4) Інверсійна вісь n -го порядку. Тіло з таким елементом симетрії

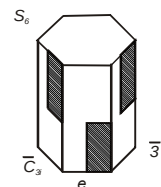
S_4



суміститься із собою при повороті на кут $\frac{2\pi}{n}$ навколо осі і

наступної інверсії щодо вузла, що лежить на цій осі. Призма на малюнку має інверсійну вісь 4-го порядку, а на другому малюнку - 6-го порядку. Позначення групи з тільки інверсійною віссю n -го порядку за Шенфлісом і міжнародне - C_{ni} і $\bar{n}$. Зрозуміло, що центр інверсії, введений у попередньому пункті є тотожним інверсійної осі 1-го порядку. У зв'язку з цим стають зрозумілим раніше введене позначення центра інверсії $\bar{1}$.

S_6



5) Дзеркально-поворотна вісь n -го порядку. Тіло з таким елементом симетрії суміститься із собою при повороті навколо осі

на кут $\frac{2\pi}{n}$ і наступному дзеркальному відображенні в площині перпендикулярної цієї осі. Позначення за Шенфлісом S_n (S – Spiegel, німецькою - дзеркало). На попередніх малюнках зображені тіла з S_4 і S_6 . Однак, ці тіла мають, як говорилося в попередньому пункті, мають інверсійні осі четвертого і третього порядків. У чому ж тут справа? Різні операції симетрії можуть бути тотожними, і ми саме спостерігаємо такі випадки.

Сукупність точкових елементів симетрії, які має тіло, називається його точковою групою симетрії. Якщо до цих елементів симетрії додати ще елементи симетрії, при яких жодна точка тіла не залишається нерухомою, наприклад, при трансляції на вектори ґратки, то ми отримаємо просторову групу симетрії.

Симетрія покладена в основу *класифікації кристалів*. Зараз ми перейдемо до вивчення класифікації кристалів, отже

Просторові кристалічні ґратки. Ґратки Браве.

Спочатку введемо поняття про особливі напрямки у кристалі. Єдиний, той що не повторюється, напрямок у кристалі, називається особливим, або одиничним.

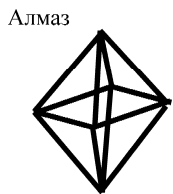
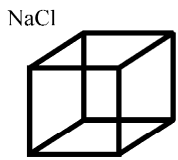
В залежності від кількості особливих напрямків і кількості осей симетрії кристали поділяються на три категорії.

Вища категорія. Немає особливих напрямків, є кілька (не менше двох) осей симетрії порядку вище, ніж 2. Це високосиметричні кристали. Будь-якому напрямку у них відповідають інші, які є симетрично еквівалентними. Анізотропія фізичних властивостей, таких як електропровідність, теплопровідність, діелектрична проникність, у таких кристалах відсутня.

Середня категорія. Має один особливий напрямок, який співпадає із єдиною віссю симетрії порядку вище 2, тобто 3, 4 або 6. Це може бути трьох-, чотирьох- або шестигранна призма. Анізотропія у таких кристалах виражена сильніше, ніж у кристалів вищої категорії.

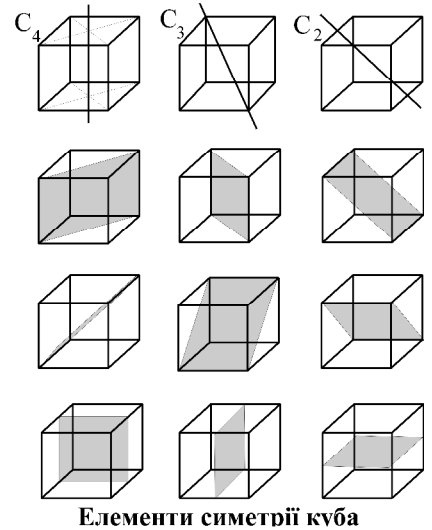
Нижча категорія. Має кілька особливих напрямків і не має осей порядку вище другого. Прикладом такого кристалу є так звана ромбічна призма. Якщо наочніше, це цеглина або сірникова коробка. Це найменш симетричні кристали із найбільшою анізотропією властивостей.

Кристали трьох розглянутих категорій поділяються на 7 систем, які називаються сингонії. У кожену сингонію входять кристали з однаковою точковою групою симетрії просторових ґраток. Неважко переконатися, що просторові ґратки

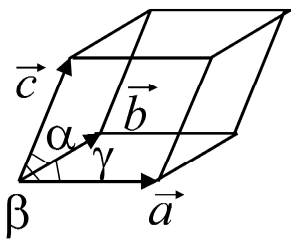


кристалів однієї системи мають однакову точкову симетрію. Ось давайте порівняємо симетрію таких різних за властивостями матеріалів як сіль NaCl та алмаз. ґратка солі є кубічною, а алмазу – складається із рівнобічних трикутників. Вони мають :

- 3 осі обертання 4 порядку;
- 4 осі обертання 3 порядку;
- 6 осей обертання 2 порядку;
- 9 дзеркальних площин;
- центр інверсії.



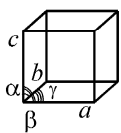
Як бачимо, два різних кристали мають однаковий набір елементів симетрії ($3C_4 4C_3 6C_2 9PZ$), отже, вони належать до однієї сингонії.



Розподіл кристалів на сингонії визначає вибір кристалографічної системи координат із знайомою нам трійкою базисних векторів $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, або їх довжини та кути між ними $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, які вводяться наступним чином (рис.). Кут α лежить у площині, до якої не належить вектор $\vec{a}$, і т.д.

Кристалічні сингонії

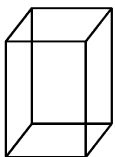
Вища категорія



Кубічна

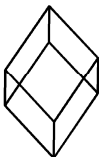
$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Середня категорія



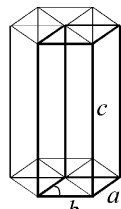
$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Тетрагональна



$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ = 90^\circ$$

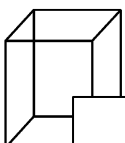
Тригональна



$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

Гексагональна

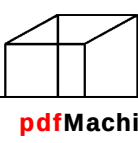
Нижча категорія



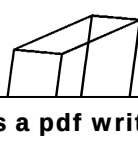
$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma$$

Ромбічна



моноклінна



триклінна

Отже, до вищої категорії відноситься лише одна сингонія – кубічна. Це єдина сингонія, симетрії якої відповідає звичайна декартова система координат

$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Її елементарна комірка – куб. Вона має 4 осі обертання 3 порядку. Це найхарактерніша ознака кубічного кристалу.

До середньої категорії відносяться три сингонії.

Тетрагональна (від грецьких слів “тетра” - чотири і “гонію” – кут). Якщо взяти куб за протилежні грані і розтягти, отримаємо пряму призму із квадратною основою і висотою, яка не співпадає за розміром із стороною квадрату. Це і буде елементарна комірка тетрагональної системи. Співвідношення між сторонами і кутами для неї

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Вона має особливий напрямок вздовж висоти призми, і єдину вісь симетрії порядку вище 2, а саме 4 порядку.

Тригональна (від грецьких слів “три” і “гонію” – кут) (або ромбоедрична) точкова група відображає симетрію об'єкта, який утворюється, якщо розтягти куб вздовж об'ємної діагоналі. Ця діагональ є особливим напрямком і віссю обертання 3 порядку. Елементарна комірка утворюється трьома векторами однакової довжини, які утворюють між собою рівні кути.

$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ.$$

Гексагональна (з грецької “гекса” – шість). В гексагональній системі у якості елементарної комірки зручно вибрати пряму призму, в основі якої лежить ромб з кутами 60° і 120° . Її можна отримати із тетрагональної комірки, розтягнувши її за дві протилежні бічні сторони. Розміри і кути комірки ось такі

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$

Щоб підкреслити, що ця комірка належить до гексагональної сингонії, до неї додають ще дві, повернуті на кут 120° . Разом вони утворюють потрійну комірку у формі гексагональної призми. Особливий напрямок перпендикулярний основам призми і є віссю симетрії 6 порядку.

І, нарешті, до нижчої категорії відносяться:

Ромбічна. Якщо взяти тетрагональну структуру і розтягти за протилежні бічні грані, так щоб всі сторони комірки стали різними, а кути залишилися прямими, отримаємо ромбічну структуру

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Моноклінна. Назва походить від грецьких слів “моно” і “кліно”, тобто “один” і “нахилений”. Якщо натиснути на ромбічну ґратку так, щоб дві протилежні бічні грані залишилися прямокутниками, а решта перетворилися на довільні паралелограми, отримаємо моноклінну структуру. У неї всі грані різні, два прямих кути і один від них відрізняється

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta.$$

Триклінна. Назва від грецьких слів “три” і “кліно”, тобто “тричі нахилена”. Кристал із такою симетрією не має ні осей обертання, ні площин симетрії. В елементарній комірці всі розміри і кути різні

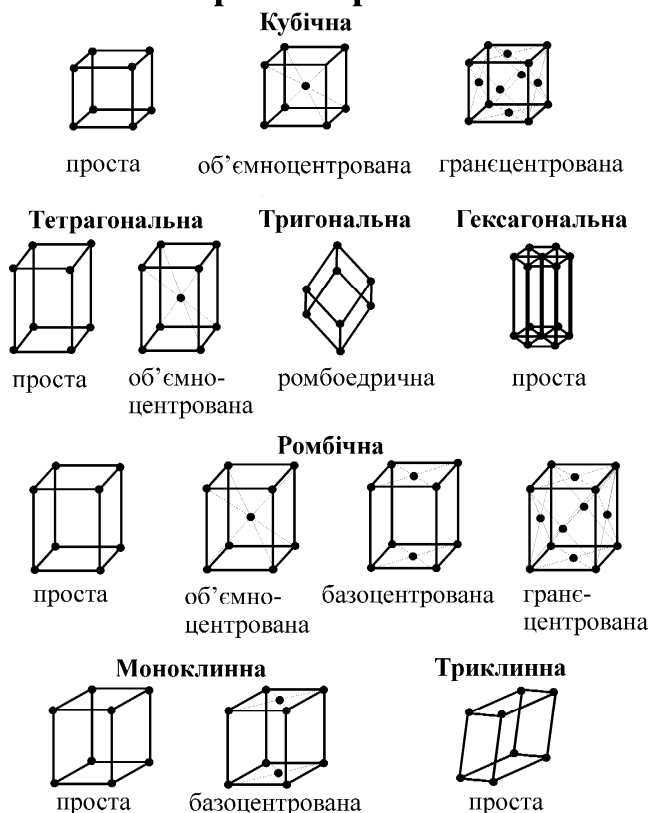
$$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ.$$

Це сингонія з найменшою симетрією. Вона має лише центр інверсії.

Таким чином, число точкових груп симетрії дорівнює семи.

Кількість просторових груп симетрії, звичайно, більше, ніж кількість їх точкових груп, тому що в просторові групи додаються трансляції.

Гратки Браве



Виявляється, що тільки 14 тривимірних точкових структур можуть мати трансляційну симетрію. Цікаво, що питання про число просторових ґраток у 1842 р. розглядав Франкгейм і помилився. Його висновок був, що їх може бути 15. У 1845 р. Браве довів тотожність двох із ґраток Франкгейма і правильно визначив число просторових ґраток – 14. Друга назва просторових ґраток – **ґратки Браве**.

ґратки, які відносяться до кубічної сингонії, тобто мають кубічну точкову групу симетрії – це проста кубічна ґратка, об'ємноцентрована та гранецентрована.

Тетрагональній точковій групі симетрії відповідають проста

тетрагональна та об'ємноцентрована ґратка.

Тригональна група представлена ромбоєдричною, або тригональною ґраткою Браве.

Гексагональна група – теж має лише єдину просту ґратку.

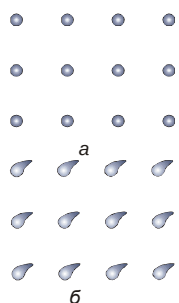
До ромбічної групи відносяться проста ромбічна ґратка, об'ємноцентрована, базоцентрована та гранецентрована ґратки.

Моноклінна є у вигляді простої ґратки та базоцентрованої.

І, нарешті, триклінна система теж має лише просту ґратку.

Отже, всього 14 ґраток Браве.

Розглянуті нами 7 сингоній і 14 просторових ґраток Браве вичерпують всі можливі випадки для просторових ґраток, які є, як ми вже згадували, математичною абстракцією.



Для побудови за допомогою просторової ґратки кристала в її вузли потрібно помістити базис. У випадку сферично-симетричного базису симетрія кристалу буде співпадати із симетрією його просторової ґратки.

Але у випадку базису довільної симетрії симетрія кристалу може бути нижче симетрії його просторової ґратки. Сказане пояснює рисунок. Просторова ґратка (а) на цьому рисунку має дзеркальну площину. Помістимо у вузли цієї ґратки молекули, що не мають цього елемента симетрії. Одержуємо кристал, що не має дзеркальної площини (б). Таким чином, базис понизив симетрію кристала відносно симетрії його просторової ґратки.

Якщо між розмірами базису та розмірами основних векторів ґратки існують певні співвідношення, можуть додатися ще дві операції симетрії. Ми не будемо їх розглядати детально, просто занотуйте.

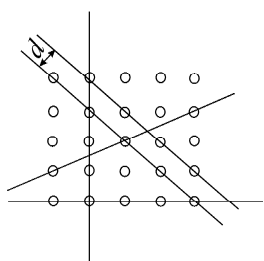
1. Гвинтові осі. Кристалічна структура із гвинтовою віссю переходить у саму себе при трансляції на вектор, який не належить до ґратки Браве, з наступним поворотом навколо осі, вздовж котрої відбувалася трансляція. Прикладом є болт. Якщо він має круглу шляпку без шліца, то це гвинтова вісь симетрії ∞ порядку. Якщо кругла із шліцом – гвинтова вісь 2 порядку. Якщо шляпка шестигранна – гвинтова вісь 6 порядку.

2. Площини ковзання. Кристалічна структура з площиною ковзання переходить у саму себе при трансляції на вектор, який не належить до ґратки Браве, з наступним відбиттям у площині, до якої належить цей вектор.

Ці додаткові операції симетрії призводять до того, що в кристалах збільшується кількість точкових і просторових груп симетрії. Якщо для кристалічної ґратки існують 7 сингоній (тобто точкових груп) і 14 ґраток Браве (просторових груп симетрії), то кристали можуть мати 32 точкові групи симетрії і 230 просторових груп. Але розглядати їх ми не будемо і перейдемо до того, як можна використати наші знання про симетрію кристалу.

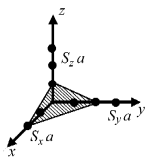
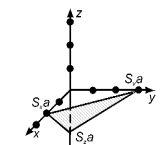
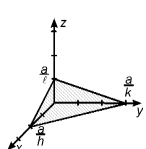
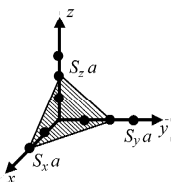
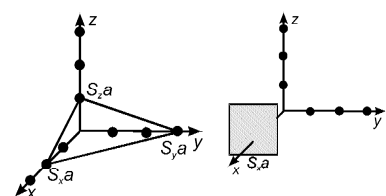
Індекси Міллера.

Вам добре відомо із курсу аналітичної геометрії, що через три точки, які не лежать на одній прямій, можна провести площину. Площина в кристалі, у якій знаходяться, принаймні, три його атоми, називається **атомною площиною кристалу**. Очевидно, що вектори, проведені між цими атомами, є векторами ґраток. Отже, трансляцією на ці вектори ми



можемо розмножити число атомів на цій площині. Тому атомна площа ідеального (a , отже, нескінченного кристала) містить нескінченне число атомів.

Транслюючи атомну площину на вектор трансляції, що не лежить у цій площині, ми отримаємо всю кристалічну ґратку. Із трансляційної симетрії кристалу випливає, що ми отримаємо нескінченну кількість атомних площин, паралельних вибраній. Множина паралельних рівновіддалених атомних площин називається **сімейством атомних площин**.



Анізотропія кристалів, тобто відмінність їх фізичних властивостей у різних кристалографічних напрямках, приводить до того, що різні атомні площини кристала мають різні властивості. Як можна задати розташування різних атомних площин у кристалічній ґратці? Очевидно, для цього потрібно вибрати *систему координат і одиниці виміру* по осях координат. Виділеними напрямками в кристалі є його *осі симетрії*. Тому зручним і природним є вибрати *напрямок осей координат уздовж осей симетрії кристала*.

Давайте розглянемо визначення площин на прикладі кубічного кристала, оскільки зручніше працювати з декартовою системою координат. Як ми вже зазначали, будь-який кубічний кристал обов'язково має три осі симетрії третього порядку. Осі координат направляють уздовж ребер куба, об'ємні діагоналі якого є осями симетрії третього порядку. На рисунку показані такі осі координат і розташовані на них атоми. Позначимо відстань між найближчими атомами на осі Ox через a . Оскільки кристал має вісь симетрії третього порядку, то такої ж відстані між найближчими атомами і на осях Oy і Oz . Прийmemo a за одиницю виміру.

Нехай якась площина проходить через три атоми на осях координат і відтинає на них три відрізки $s_x a$, $s_y a$ і $s_z a$. Величини s_x , s_y і s_z , природно, – цілі числа, причому можуть бути як додатними, так і від'ємними.

Рівняння площини, яка не паралельна жодній з координатних осей, має вигляд

$$Ax + By + Cz + D = 0.$$

Вона відтинає на осях відрізки

$$s_x a = -\frac{D}{A}, \quad s_y a = -\frac{D}{B}, \quad s_z a = -\frac{D}{C}, \quad \text{де } A, B, C \neq 0.$$

Тоді рівняння площини можна записати у вигляді

$$\frac{x}{s_x a} + \frac{y}{s_y a} + \frac{z}{s_z a} = 1.$$

Це канонічне рівняння площини.

Складемо відношення обернених величин відтятих відрізків

$$\frac{1}{s_x a} : \frac{1}{s_y a} : \frac{1}{s_z a} = \frac{1}{s_x} : \frac{1}{s_y} : \frac{1}{s_z}$$

і виразимо його через відношення таких трьох найменших цілих чисел h, k і l , що $\frac{1}{s_x} : \frac{1}{s_y} : \frac{1}{s_z} = h : k : l$. Числа h, k і l називають **індексами Міллера**. Прийнято

записувати їх у круглих дужках $(h \ k \ l)$. Вони задають розташування розглянутої площини.

Наведемо конкретні приклади.

1. Нехай $s_x=2$, $s_y=3$ і $s_z=1$, як це показано на рисунку. Тоді

$$\frac{1}{s_x} : \frac{1}{s_y} : \frac{1}{s_z} = \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{1} = 3 : 2 : 6 \text{ і } (h \ k \ l) = (326).$$

2. Тепер визначимо індекси Міллера для затемненої площини на другому рисунку. Вона перетинає вісь x і паралельна осям y та z . Паралельність еквівалентна тому, що вони перетинаються на нескінченності, отже

$$\frac{1}{s_x} : \frac{1}{s_y} : \frac{1}{s_z} = \frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} = 1 : 0 : 0 \text{ і } (hkl) = (100).$$

3. Затемнена площина на наступному рисунку має міллеровські індекси (111) , тобто $\frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{2} = 1 : 1 : 1$.

4. Цікавим є наступний випадок. Зверніть увагу. $\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{(-2)} = 3 : 2 : (-3)$. Індекси

Міллера такої площини мають вигляд $(32\bar{3})$. В останньому випадку $\bar{3}$ означає мінус три і відповідає перетину площиною осі Oz на її від'ємній частині.

А тепер як розв'язати зворотну задачу – відтворити площину за її індексами Міллера? Для того щоб за індексами Міллера $(h \ k \ l)$ побудувати обумовлену ними площину досить на осях координат відкласти відрізки $\frac{a}{h}$, $\frac{a}{k}$

і $\frac{a}{l}$, а потім через їхні кінці провести шукану площину. Наприклад, нехай

індекси Міллера $(hkl) = (112)$. Записуємо співвідношення $\frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{2} = 2 : 2 : 1$,

вважаючи відрізок a одиничним. Будуємо відрізки на осях та по них проводимо площину, як на останньому рисунку.

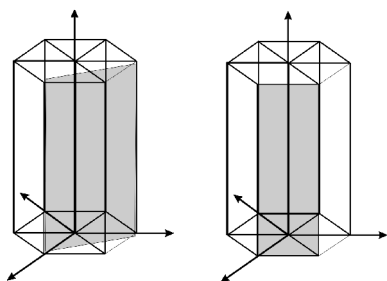
Тепер підкреслимо важливу обставину. Очевидно, що одна трійка індексів Міллера визначають не одну атомну площину, а ціле сімейство паралельних площин $nh:nk;nl$. Властивості всіх цих площин однакові.

Симетрія може привести до існування декількох сімейств площин, фізичні властивості яких однакові. Наприклад, у кубічному кристалі в площин (100), (010), (001) ($\bar{1}$ 00), ($0\bar{1}$ 0) і ($00\bar{1}$) фізичні властивості однакові. До цього приводять осі симетрії третього порядку. Сукупність усіх цих фізично еквівалентних площин позначають у фігурних дужках $\{100\}$. У загальному випадку фізично еквівалентні сімейства площин позначають як $\{hkl\}$.

Анізотропія кристалів має на увазі, що їхні властивості відрізняються у різних напрямках. Ці напрямки також треба задавати. Вектор, що з'єднує початок координат з яким-небудь атомом, можна записати як $\bar{a}_1 r_x + \bar{a}_2 r_y + \bar{a}_3 r_z$, де r_x, r_y і r_z є цілі числа. Вони задають напрямок вектора ґратки. Для визначення напрямку вектора досить знати відношення $r_x:r_y:r_z$. Це дозволяє для виконання цієї задачі задавати три таких мінімальних числа u, v і w , що задовольняють співвідношенню $r_x:r_y:r_z = u:v:w$. При позначенні напрямку ці числа беруть у квадратні дужки $[uvw]$. Сукупність усіх фізично еквівалентних напрямків позначають $\langle uvw \rangle$. У кубічних кристалах такими є, наприклад, напрямок $\langle 100 \rangle$, тобто $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1} 00]$, $[0\bar{1} 0]$ і $[00\bar{1}]$, де $\bar{1}$, як і раніше, означає мінус одиницю.

У кубічних кристалах напрямок $[uvw]$ перпендикулярний площині (uvw) . У кристалах з більш низькою симетрією це звичайно не так.

У гексагональних кристалах вводять чотири індекси Міллера. Три координатні осі направляють у площині основи під кутом 120° , а четверту - вздовж осі симетрії 6 порядку. Для виділених граней індекси Міллера:



$$\frac{1}{1}:\frac{1}{1}:\frac{1}{-1/2}:\frac{1}{\infty}=1:1:(-2):0 \quad (11\bar{2}0)$$

$$\frac{1}{1}:\frac{1}{\infty}:\frac{1}{-1}:\frac{1}{\infty}=1:0:(-1):0 \quad (10\bar{1}0)$$

Зверніть увагу, сума перших трьох індексів у гексагональній системі дорівнює нулю. Це є наслідком того, що геометрична сума векторів-ортів у цій площині дорівнює нулю

(показати). Отже, у гексагональній структурі не може бути таких площин, як $(21\bar{1}0)$, або $010\bar{1}$.

Поверхнева енергія і зовнішня форма кристала. Закон Кюрі та Вульфа.

Розглянувши деякі властивості кристалів, давайте познайомимось із тим, як, власне, утворюються кристали. Процес **кристалізації** – це утворення кристалів при переході речовини із термодинамічно менш стійкого стану у більш стійкий. Середовищем, з якого росте кристал, можуть бути переохолоджена пара або рідина чистої речовини, пересичений розчин або розплав даної речовини у іншій, кристалічне середовище іншої модифікації, ніж вирощуваний кристал, та інші. З **фізико-хімічної** точки зору кристалізація – це фазовий перехід від нестабільного некристалічного або кристалічного стану до стійкого, стабільного кристалічного стану. З **кристалографічної** точки зору є важливим те, що внаслідок кристалізації і зворотного процесу – декристалізації чи плавлення – речовина набуває суттєво відмінної атомно-молекулярної структури та нових фізичних властивостей, але при цьому не відбувається ніяких різко виражених хімічних змін. Яскравим прикладом такого взаємного перетворення є вода і лід. Вони складаються із однакових молекул H_2O і в хімічному відношенні мало відрізняються одне від одного. Але у воді існує лише близький порядок, молекули неперервно рухаються, а у льоді вони жорстко пов'язані у кристалічну ґратку. По своїм фізичним властивостям (механічним, оптичним) вода і лід відрізняються дуже суттєво.

Те ж саме стосується і відносно взаємних переходів алмазу і графіту. Хімічні властивості вуглецю мають обидві речовини, а структура і фізичні властивості дуже відмінні. Графіт має гексагональну структуру, алмаз – кубічну. Графіт – крихкий, твердість алмазу загальновідома.

Найчастіше кристал вирощують із деякої затравки (зародка), зануреної у переохоложене середовище. Таким зародком може бути або частинка кристалу даної речовини, або ж іншого кристалу із близькою структурою. Ще й досі дискутується питання про зародження кристалів, яке відбувається само по собі, за повної відсутності зародків, шляхом випадкового, флуктуаційного з'єднання багатьох молекул або груп молекул при тепловому рухові у вихідному середовищі. Хоч нічого неймовірного у існуванні такого процесу немає, досі немає реального підтвердження, що затравка утворюється сама по собі, а не існувала десь у середовищі.

Так чи інакше кристал, що зародився, продовжує рости і отримує властиву йому багатогранну форму. На тому, як саме відбувається ріст кристалу, ми зупинятися не будемо, а розглянемо, чому ж саме таку правильну форму має кристал.

Кристали можуть мати рівноважну і нерівноважну форму. Під кристалом рівноважної форми мається на увазі кристал, який не може змінювати свою форму, коли знаходиться як завгодно довго у власному розплаві при температурі плавлення, яка відповідає даному незмінному тискові, або при заданих температурі і тискові у насиченому розчині. Згідно із принципом, який у літературі західній називається принципом Кюри, в радянській літературі – Кюри і Вульфа, а в ФЕС – принципом Гіббса, Кюри і Вульфа (не дивуйтеся, зустрівши різні назви), кристал рівноважної форми повинен при заданому об'ємі V мати мінімальну поверхневу енергію.

Що являє собою поверхнева енергія? **Поверхнева енергія** – це надлишок енергії поверхневого шару на межі розділу фаз, зумовлений різницею міжмолекулярної взаємодії в обох фазах. Робота, що витрачається на створення одиниці площі поверхні розділу фаз у оборотному ізотермічному процесі, визначає **питому вільну поверхневу енергію**. Поверхнева енергія (як і внутрішня енергія, якою вона фактично є) визначається відомим рівнянням Гіббса-Гельмгольца через вільну енергію

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Межу розподілу фаз можна вважати тонкою плівкою, для якої вільна енергія $F = \sigma \cdot a$, де σ – коефіцієнт поверхневого натягу, а a – площа плівки. Це дає нам можливість перейти до питомих величин :

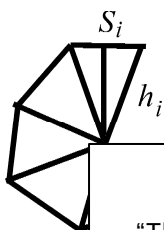
$$u = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V,$$

де u – питома поверхнева енергія. Оскільки процес у нас ізотермічний, $u = \sigma$, і питома поверхнева енергія являє собою коефіцієнт поверхневого натягу.

З означення поверхневої енергії випливає, що поверхнева енергія пропорційна площі поверхні розподілу фаз. Отже, принцип Кюри і Вульфа можна записати у вигляді

$$F_{V=\text{const}} = \sum_i \sigma_i a_i = \min,$$

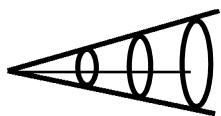
де σ_i – питома поверхнева енергія (коефіцієнт поверхневого натягу), a_i – площа поверхні грані. Цю умову треба розуміти так, що коли при зростанні кристал набуватиме певного об'єму, він буде



геометрично (просторово) формуватись таким чином, щоб вільна енергія була якнайменшою.

Можемо уявити собі кристал як систему пірамід. Тоді його об'єм записується як

$$V = \frac{1}{3} \sum_i a_i h_i = \frac{1}{3} \sum_i b_i h_i^3,$$



або, якщо згадати теорему з геометрії, виділені таким чином площі відносяться як квадрати відстані, то можна записати і так: (вище). Тоді вираз для вільної поверхневої енергії переписеться у вигляді

$$F_{V=\text{const}} = \sum_i \sigma_i a_i = \sum_i \sigma_i b_i h_i^2.$$

У нас накладаються умови

$$\begin{cases} dF = 0 \\ dV = 0 \end{cases},$$

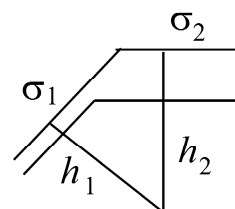
тобто мінімум поверхневої енергії та сталість об'єму.

Підставимо вирази у систему рівнянь

$$\begin{cases} \sum_i \sigma_i b_i h_i dh_i = 0 \\ \sum_i b_i h_i^2 dh_i = 0 \end{cases}.$$

Порівнявши рівняння, отримаємо закон Кюрі

$$h_i \sim \sigma_i.$$



Що це означає на практиці? Якщо поверхневий натяг на одній з граней набагато більший, ніж на інших, $\sigma_2 \gg \sigma_1$, то вона буде швидше рости, отже відстань до грані згідно із принципом Кюрі-Вульфа $h_2 \gg h_1$. І кінець-кінцем, вона заросте.

Класифікація кристалів за типом зв'язку у кристалічній ґратці

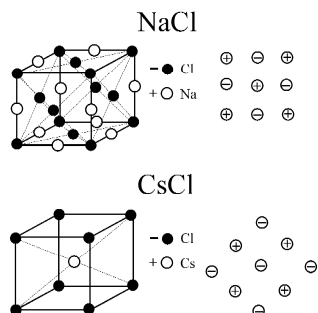
Розрізняють 4 типи хімічної взаємодії у кристалах:

1. Іонний, або гетерополярний, зв'язок.
2. Ковалентний, або гомеополярний, зв'язок.
3. Металічний зв'язок.

4. Молекулярний, або ван-дер-ваальсівський, зв'язок.

Розглянемо детальніше ці типи зв'язку.

Іонні кристали. У іонних кристалах електрони переходять від одного типу атомів до іншого, так що кристал складається з позитивних і негативних іонів. Іони розташовані таким чином, що кулонівське притягання між іонами різного знаку виявляється сильнішим за кулонівське ж відштовхування між іонами одного знаку. Отже, іонний зв'язок – це зв'язок, обумовлений електростатичною взаємодією протилежно заряджених іонів.



Найбільш характерні іонні кристали – NaCl та CsCl. NaCl має гранецентровану кубічну ґратку, причому атоми Na та Cl розташовані таким чином. У CsCl ґратка об'ємноцентрована кубічна, у вузлах куба розміщені негативні іони Cl, а в центрі позитивний іон Cs.

Енергію взаємодії двох довільних іонів, що знаходяться на відстані r_{ij} , у загальному випадку можна записати як

$$E_{ij} = \pm \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{ij}^n},$$

де e – заряд електрону, $+$ означає взаємодію іонів одного знаку, $A, n > 1$ – деякі величини. Перший доданок пов'язаний із електростатичною взаємодією. Він переважає на великих відстанях між атомами, коли їх взаємодію можна розглядати як взаємодію точкових зарядів. При малих відстанях проявляться сили відштовхування, пов'язані із взаємним проникненням електронних оболонок та відштовхуванням між однаково зарядженими атомними ядрами.

Величину r_{ij} зручно записати як $r_{ij} = p_{ij}R$, де R – відстань між сусідніми

атомами. В свою чергу $A = e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}}$, де ρ – певна величина, що має розмірність відстані. Повну енергію ґратки із $2N$ іонів можна записати як $U_0 = N\phi$, де ϕ – енергія, що припадає на один іон, а 2 відсутня, оскільки кожен атом ми враховуємо лише один раз.

Перепишемо у вигляді

$$\phi = \frac{A \cdot A_n}{R^n} - \frac{\alpha \cdot e^2}{R},$$

де $A_n = \sum_j p_{ij}^{-n}$, а $\alpha = \sum_j \pm p_{ij}^{-1}$ – коефіцієнт, який має назву

сталі Маделунга. Сталу Маделунга досить легко



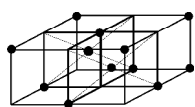
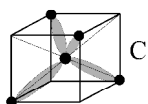
розрахувати, але за браком часу ми зупинятися на цьому не будемо, відсилаю вас до книжки Кіттеля, де це питання розглянуто докладно. Вкажу лише, що для NaCl $\alpha = 1,75$, для CsCl $\alpha = 1,76$.

Якщо схематично зобразити внесок кожного із різновидів взаємодії у повну енергію, то пов'язана із відштовхуванням компонента буде швидко спадати при малих відстанях, а пов'язана із електростатичною взаємодією, зокрема із притяганням, буде поводити себе наступним чином. Суперпозиція цих двох залежностей дасть криву з мінімумом, тобто при деякому R_0 існує стан рівноваги сил притягання і відштовхування, де

$$\frac{\partial \varphi}{\partial R} = 0, \quad -\frac{nA_n A}{R_0^{n+1}} + \frac{\alpha \cdot e^2}{R_0^2} = 0, \text{ звідки можна позбавитись } A_n A, \text{ і отримати}$$

$$\varphi = -\frac{\alpha \cdot e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right); \quad U_0 = -\frac{\alpha \cdot N e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

N має величину ~ 10 , тому легко переконатися, що повна енергія ґратки при іонному зв'язку визначається кулонівською взаємодією.



Ковалентні кристали. Ковалентний зв'язок виникає через утворення класичної електронної пари. В хімії та особливо у неорганічній хімії цей зв'язок називають гомеополярним, щоб підкреслити однакову природу атомів, які взаємодіють, на відміну від гетерополярного іонного зв'язку. У чистому вигляді ковалентний зв'язок існує в кристалах хімічних елементів. Цей тип зв'язку характеризується великою густиною електронів між атомами і явно вираженою направленістю і насиченістю зв'язків.

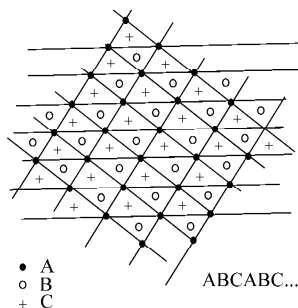
Типовий представник ковалентного кристалу – вуглець. 4 зв'язки розташовані так, як наведено на рисунку. Направленість зв'язку – симетричні електронні хмари витягнуті від одного електрона до сусіднього. Насиченість – атоми розташовані так, що всі вони рівнозначні.

Один з атомів розташований таким чином, що знаходиться у центрі тетраедру, який утворюють чотири оточуючі атоми. Елементарна ґратка вуглецю є гранецентрованою кубічною, утвореною 8 такими тетраедрами. На цьому рисунку наведено 4 верхніх тетраедри із розташованими у протилежних кутках атомами, як показано. Додаткові атоми у центрах тетраедрів є у 1 і 3 верхнього шару, та 2 і 4 нижнього шару тетраедрів.

Такі ж ґратки із ковалентними зв'язками мають такі найпопулярніші напівпровідникові матеріали, як германій і кремній.

Металічні кристали. Метали характеризуються високою електропровідністю, тому більша частина електронів у металі повинна бути

вільною. Більшість металів мають відносно щільноупаковані структури : об'ємноцентровану кубічну, гранецентровану кубічну та гексагональну щільноупаковану ґратку. Дві перші ґратки нам знайомі з попередньої лекції. Гранецентровану ґратку мають такі метали, як Cu, Ag, Au, Ga, Al. А що таке гексагональна щільноупакована ґратка?



Як можна найщільніше розташувати атоми у ґратці? Уявімо їх у вигляді кульок. Вони вкладаються гексагональним шаром А. Вони відмічені чорними кульками. Посунемо ґратку так, щоб атоми зайняли місця кілець – шар В. Посунемо її ще раз, атоми змістяться у місця, позначені хрестиками – шар С. Шари ABCABC...

будуть повторюватися. Це і є гексагональна щільноупакована ґратка.

Молекулярні кристали. І, нарешті, молекулярні кристали. Вони складаються із молекул, з'єднаних силами Ван-дер-Ваальса. Ви ще не забули, що таке сили Ван-дер-Ваальса? Це сили міжмолекулярної взаємодії, тобто дещо спрощена модель, на основі якої отримано рівняння стану Ван-дер-Ваальса

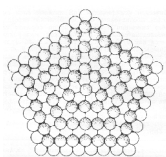
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

де p – тиск газу, V – питомий об'єм, T – температура, a, b – константи, R – газова стала. Молекулярними кристалами стають гази CO_2 , O_2 , N_2 у твердому стані, кристали інертних газів та інші.

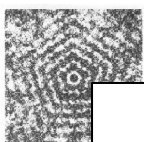
І на цьому ми завершимо розгляд ідеальних кристалічних структур. І перейдемо до розгляду реальних кристалів. Отже,

Реальні кристали

Чим відрізняється реальний кристал від класичного ідеального кристалу? Перше, що кидається у вічі – обмеженість об'єму. Основною властивістю ідеального кристалу є трансляційна симетрія, тобто періодичне повторення у просторі однакових структурних одиниць. Трансляційна симетрія неможлива у обмеженому кристалі. Але у природі існує багато кристалічних структур, які є регулярними, але не строго періодичними. До таких структур відносяться кристали із осями симетрії, яких не може бути за наявності трансляційної симетрії, наприклад, 5-ї, 7-ї та деяких інших.



Атоми можуть цілком закономірно утворити кристалічну структуру, яка не є ідеальною. На рисунку наведена структура, яка має одну вісь симетрії п'ятого порядку. Нижня площина із кульок



будується таким чином, що кульки утворюють концентричні пентагони. Верхня площина теж складається із концентричних пентагонів, але атоми розташовані у проміжках між атомами нижнього шару. Ця двійка шарів може складатись у стопку, повторюючись до нескінченності.

Така пентагональна структура може вирости із відповідного зародка. Хоча це відбувається досить рідко, однак принципова можливість для цього існує. Щоб не було сумнівів, подивіться на цю фотографію. На ній зображена експериментально спостережена пентагональна упаковка вірусних частинок. До речі, палеонтологи використовують наявність осей п'ятого порядку у копалинах для доведення їх біологічного (а не геологічного) походження.

Аналогічно можуть утворюватись осі інших порядків.

Дефекти кристалічної ґратки.

Що ще відрізняє реальні кристали від ідеальних? В реальних кристалах не можна спостерігати той бездоганий порядок, періодичність розташування атомів, які є в ідеальному кристалі. Будь-яке порушення періодичності кристалічної структури називається дефектом. Найбільшим і найочевиднішим дефектом реального кристалу є наявність у ньому поверхні. Її наявність потрібно враховувати, коли приповерхневий об'єм кристалу є співрозмірним із повним об'ємом кристалу, тобто для малих об'єктів.

Крім того, атоми в реальному твердому тілі здійснюють теплові рухи, енергія яких визначається температурою. Цей тепловий рух носить характер коливань і порушує періодичність твердого тіла. Навіть при не дуже високих температурах амплітуда цих коливань становить відсотки по відношенню до міжатомних відстаней. Цим порушенням порядку у кристалі, пов'язаним із тепловими коливаннями атомів, пояснюється той факт, що майже всі фізичні властивості кристалів залежать від температури.

Однак у кристалах є інші дефекти, що не зводяться до теплового руху атомів, хоча в деяких випадках вони з'являються саме за рахунок теплового руху. До таких дефектів відносяться :

1. **Точкові дефекти**, тобто дефекти, пов'язані з відсутністю окремого атома у ґратці, або зайвого окремого атома.
2. **Лінійні дефекти**, утворені деякою лінійною неоднорідністю у кристалічній ґратці, яка називається дислокацією.

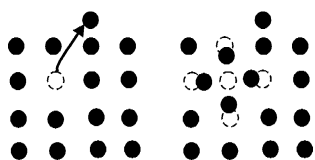
3. **Планарні дефекти**, які можуть утворюватись на первинних стадіях виникнення нової кристалічної структури всередині існуючого кристалу, наприклад, при його перекристалізації.

4. Існують також **об'ємні дефекти, а також комбінації усіх перерахованих різновидів.**

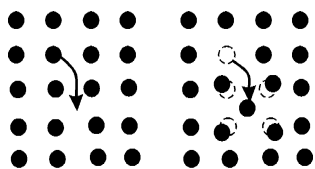
Ми розглянемо більш детально перші два типи дефектів – точкові і лінійні. Чому таким важливим є дослідження дефектів у кристалах? Багато фізичних властивостей кристалів визначаються дефектами такою ж мірою, як і природою первинного кристалу. Провідність напівпровідників може цілком залежати від малої кількості домішок. Колір багатьох кристалів також визначається їх дефектами. Люмінесценція кристалів практично завжди пов'язана із домішками. Механічні і пластичні властивості твердих тіл також визначаються дефектами.

Отже, перейдемо до розділу

Вакансії, дефекти за Шотткі і за Френкелем.



Дефекти за Шотткі



Дефекти за Френкелем

Найпростішим дефектом кристалічної ґратки є вакансія, яка являє собою вузол кристалічної ґратки, в якому відсутній атом. Цей дефект називається **дефектом за Шотткі**. Візьмемо певний атом і виведемо його, припустимо, на поверхню, або пересунемо на місце іншої вакансії. На його місці залишилась вакансія, причому сусідні атоми також не залишаться на місці, вони змістяться у бік вилученого атома.

На місце утвореної вакансії може перейти атом із сусіднього вузла. Це еквівалентно тому, що вакансія переміщується, виходячи кінець кінцем на поверхню, або заходячи з поверхні у об'єм. Поверхня твердого тіла є стоком та виток для вакансій. З цими поняттями ви вже зустрічалися, згадайте теорему Гаусса у математичному аналізі.

Число вакансій у кристалі залежить від температури. Із збільшенням температури вони рухаються із поверхні в об'єм, а при зниженні – навпаки, із об'єму на поверхню. Утворення точкового дефекту вимагає витрат енергії, отже з енергетичної точки зору може здаватись невигідним. При фіксованій температурі T умовою рівноваги для кристалу є стан з мінімальною вільною енергією при сталому об'ємі

$$F = U - TS$$

згідно із принципом Кюри-Вульфа. Але збільшення числа вакансій збільшує ентропію, тому зменшує вільну енергію.

Знайдемо температурну залежність кількості вакансій у кристалі. Нехай E_f – енергія, необхідна для переміщення атому із середини кристалу на його поверхню. Чим більше вакансій, тим більша внутрішня енергія кристалу. Тоді внутрішня енергія $U = nE_f$, де n – кількість вакансій.

За формулою Больцмана

$$S = k \ln G = k \ln \frac{N!}{[N-n]!n!},$$

де G – статистична вага системи, N – кількість вузлів у ґратці, $[N-n]$ – кількість перестановок зайнятих вузлів, $n!$ – кількість перестановок вакансій, комбінація факторіалів є кількістю сполучень з мікростанів. Тоді вираз для вільної енергії набуває вигляду

$$F = n \cdot E_f - kT \ln \frac{N!}{[N-n]!n!}.$$

Знайдемо похідну вільної енергії по кількості вакансій

$$\frac{dF}{dn} = E_f - kT \frac{d \ln N!}{dn} + kT \frac{d \ln (N-n)!}{dn} + kT \frac{d \ln n!}{dn},$$

і скористаємось тим, що для великих чисел

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{\ln n! - \ln (n-1)!}{n - (n-1)} = \frac{\ln n + \ln (n-1)! - \ln (n-1)!}{1} = \ln n.$$

Тоді

$$\frac{dF}{dn} = E_f - kT \ln (N-n) + kT \ln n.$$

Оскільки рівноважним для кристалу є стан з мінімальною поверхневою енергією, то

$$\frac{dF}{dn} = 0, \quad \text{отже } n = (N-n) \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right).$$

Оскільки $n \ll N$,

$$n = N \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right).$$

Отже, температурний розподіл вакансій у кристалі підпорядковується статистиці Больцмана.

Для міді енергія $E_f \sim 1\text{eV}$, при $T \sim 1000\text{K}$ відношення кількості вакансій до повного числа вузлів $\frac{n}{N} \sim 10^{-5}$.

Іншим точковим дефектом є **дефект за Френкелем**. Він являє собою пару – вакансія + атом у міжвузлі. Для щільноупакованих структур, як то гранецентрована кубічна гратка або гексагональна щільноупакована гратка, вихід атома у міжвузля потребує дуже великої енергії. Простір між вузлами малий порівняно із розміром атомів. Тому у щільноупакованих структурах домінуючим є механізм утворення вакансій, тобто дефектів за Шотткі.

Дефекти за Френкелем виникають у кристалів із простими кубічною або гексагональною структурою та ще й при досить високих температурах. Також необхідну енергію для виходу атому у міжвузля атом може отримати зовні, наприклад внаслідок пластичної деформації або за рахунок швидкої частинки, що налітає на атом (це радіаційні дефекти).

Знайдемо, як і для дефектів за Шотткі, температурну залежність кількості дефектів за Френкелем. Нехай є N вузлів та N' міжвузлів, причому $N \neq N'$, n – кількість вакансій, а також кількість атомів у міжвузлях, тобто кількість дефектів за Френкелем. Тоді вираз для ентропії набуває вигляду

$$S = k \ln G = k \ln \frac{N!N'!}{[N-n]!n![N'-n]!n!}.$$

Похідна вільної енергії

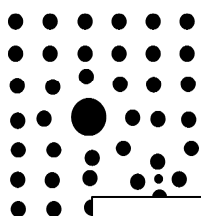
$$\frac{dF}{dn} = \frac{d}{dn}(n \cdot E_f - TS) = E_f + 2kT \ln n - kT \ln(N-n) - kT \ln(N'-n) = 0.$$

$$\frac{E_f}{kT} = -\ln \frac{n^2}{(N-n)(N'-n)}.$$

Якщо $N \gg n, N' \gg n$, тоді

$$n = \sqrt{NN'} e^{-\frac{E_f}{2kT}}.$$

Що ще треба зауважити щодо цих типів дефектів. Утворення дефектів за Шотткі збільшує об'єм кристалу, виводячи атоми на поверхню, при сталій масі, отже вакансії, або дефекти за Шотткі зменшують густину кристалу. Дефекти за Френкелем не змінюють об'єму кристалу, вилучені атоми залишаються у тілі кристалу, тому при утворенні дефектів за Френкелем густина залишається незмінною.



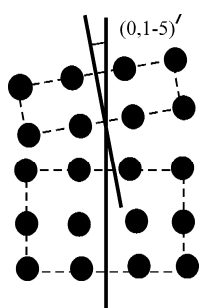
Ще дуже побіжно про один тип точкового дефекту. Це сторонні атоми. При вирощуванні кристалу атоми речовини, відмінної від базової, можуть стати у вузлах на місця основних

атомів. Незважаючи на те, що поблизу них кристалічна ґратка буде деформована (розтягнута у випадку атома більшого розміру, або увігнута, якщо атом малий) загальний об'єм кристалу не зменшиться, але, безумовно, зміниться маса (збільшиться або зменшиться), а отже і густина.

А тепер розглянемо суттєво інший вид дефектів у кристалічній ґратці, які не є точковими. Мова буде йти про лінійні дефекти

Крайова та гвинтова дислокації. Вектор Бюргерса.

Дослідження пружних та пластичних властивостей кристалів привело до несподіваного результату. Теоретично обраховані границі пружності кристалів часто на кілька порядків (10^2 - 10^4) перевищують значення, які спостерігаються на експерименті. Винятком виявилися монокристали особливої форми – так звані вуса. У них теоретичні і експериментальні значення границі пружності практично співпадали. Чим же принципово відрізняється звичайний об'ємний кристал від вусів? Дані електронної

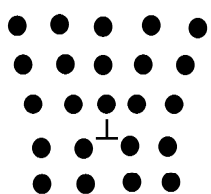


мікроскопії та рентгеноструктурні дослідження показали наявність у монокристалах блочної структури. Осі окремих блоків дещо зміщені одна відносно одної на кути від десятої до кількох хвилин. Це призводило до розмитості дифракційної картини у монокристалах.

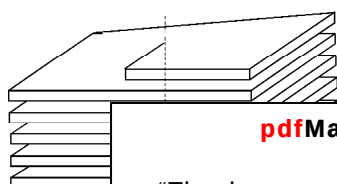
Саме з наявністю блочної структури у кристалах і пов'язали розбіжність теоретичного і експериментального значень границі пружності. У вусах така блочна структура відсутня, отже це і пояснює співпадіння в них експериментального і теоретичного значення границі пружності. Причиною виникнення блочної структури монокристалів є лінійний дефект, який називається дислокацією.

Дислокації впливають не тільки на механічні властивості кристалів, а й на їх електроопір, оптичні, магнітні властивості, визначають характер росту деяких кристалів.

Крайова дислокація



Гвинтова дислокація



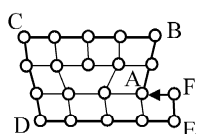
Основними типами дислокацій є крайові та гвинтові дислокації.

Розглянемо спочатку **крайову дислокацію**. Якщо одна із кристалографічних площин уривається в середині кристалу, то обірваний край цієї площини утворює крайову дислокацію. Лінія дислокації позначається ось таким знаком і направлена перпендикулярно площині

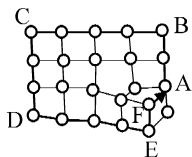
малюнка. Дислокація може йти досить глибоко у кристалі – на десятки, а то й сотні атомних шарів. Поблизу лінії дислокації кристал найбільше деформований, далі від неї кристалічна структура відновлюється. Саме крайова дислокація відповідає за пластичні властивості кристалів. Пластична деформація кристалів зазвичай пов'язана із таким колективним зміщенням атомів, що його можна розглядати як рух дислокації. Причому цей рух може відбуватися як вздовж лінії дислокації, так і впоперек її.

Інший простий тип дислокації – це **гвинтова дислокація**. Гвинтову дислокацію можна наочно уявити собі, якщо розрізати кристалічну ґратку по півплощині і зсунути зовнішні края ґратки на відстань, що дорівнює відстані

Крайова дислокація



Гвинтова дислокація



$\vec{FA} = \vec{b}$ - вектор Бюргерса

побудувати навколо лінії дислокації у дефектному кристалі, такий контур виявиться розірваним. Це контури ABCDEF на рисунках для крайової та гвинтової дислокацій. Вектор $\vec{FA} = \vec{b}$, або його позначають $\vec{b}$, який необхідно провести для того, щоб замкнути кінці контура Бюргерса, називається вектором Бюргерса даної дислокації.

Характер дислокації визначається величиною і напрямком вектора Бюргерса. У випадку крайової дислокації довжина вектора Бюргерса відповідає додатковій міжплощинній відстані, пов'язаною із зайвою площиною, і він направлений перпендикулярно лінії дислокації. У випадку ж гвинтової дислокації довжина вектора Бюргерса дорівнює кроку гвинта, тобто міжплощинній відстані, а напрямок паралельний лінії дислокації.

В загальному випадку лінія дислокації може являти собою довільну плоску або просторову криву, вздовж якої вектор Бюргерса буде залишатися сталим. Крім того, дислокації можуть розгалужуватись, або виходити на поверхню. Для розгалуження дислокацій існує теорема, аналогічна теоремі Кірхгофа для розгалуження ліній струму. Якщо взяти всі дислокації, що

перетинаються в одній точці, то сума їх векторів Бюргерса повинна дорівнювати нулю

$$\sum_i \vec{b}_i = 0.$$

Те, що дислокації розгалужуються, приводить нас до думки, про оцінку їх кількості у кристалі. Густина дислокацій визначається як кількість дислокаційних ліній, що перетинають одиничну площу всередині кристалу. Можливі значення густини дислокацій змінюються від 10^2 - 10^3 см⁻² у найбільш досконалих монокристалах германію і кремнію до 10^{11} - 10^{12} см⁻² у сильно деформованих металічних кристалах.

Що ще треба додати про дислокації. Поки що ми розглянули, як вони погіршують властивості кристала. Але виявляється, що від дислокацій є користь, та ще й чимала. При вирощуванні кристалів йоду було встановлено, що найменша швидкість росту кристала перевищує передбачену теоретично у e^{3000} разів. Головною проблемою при вирощуванні кристалів є створення на поверхні кристалу зародку наступного шару, якщо поверхня кристалу є досконалою. Якщо ж у кристалі є гвинтова дислокація, то у зародку для нового шару немає потреби, кристал буде рости від краю сходинки, причому на досконалості кристалу це ніяк не позначиться. Розрахунки швидкості росту кристалу, що базуються на цьому механізмові, добре узгоджуються із експериментом.

Із дуже пересичених розчинів можна вирощувати вуса, про які ми вже згадували. Вважається, що вони мають не більше однієї гвинтової дислокації, вздовж якої вони вирости. Наявність такої дислокації, як і її відсутність, не впливає на міцність такого кристалу. Пластичні деформації (тобто, зсув) та розтягування на таку дислокацію не впливають. Розраховані пружні властивості вусів добро узгоджуються з експериментом.

Теплові властивості твердих тіл

Теплопровідність твердих тіл

Якщо в твердому тілі існують більш нагріті і менш нагріті області, то як і у газах, і в рідинах, у твердому тілі будуть відбуватись процеси, кінцевим результатом яких буде вирівнювання температури.

На відміну від газів і рідин, де тепло переносилось за рахунок конвекції (тобто переносилась маса разом із теплом), у твердому тілі тепло переноситься виключно за рахунок теплопровідності.

Кількісно перенос тепла у твердому тілі записується тим же, добре знайомим рівнянням Фур'є, яким ми користувались для газів : кількість теплоти Q , що переноситься за одиницю часу через одиничну площу поверхні

$$q = \frac{Q}{St},$$

тобто тепловий потік, пропорційний градієнту температури

$$q = -\chi \frac{dT}{dx}.$$

Хоч візуально це те саме рівняння, воно у випадку твердого тіла має інший фізичний зміст. Коефіцієнт теплопровідності не може бути так просто розрахований, як для газу. Механізм теплопровідності твердих тіл ґрунтується на положеннях квантової механіки.

У реальних кристалах теплові коливання атомів є зв'язаними через значні сили міжатомної взаємодії. За таких обставин коливання передаються від одних атомів до інших, поширюючись у вигляді пружних хвиль по всьому кристалу приблизно із швидкістю звуку. Частоти коливань атомів можуть мати лише дискретні значення, тому спектр енергії хвиль теплових коливань також є дискретним.

За квантовою теорією кожна хвиля зіставляється із фіктивною частинкою, яка має назву **фонон** (тому, що розповсюджується із швидкістю звуку). Фонони рухаються, взаємодіють між собою і з кристалічною граткою, розсіюються, тобто поводяться як реальні частинки, хоч насправді є абстракцією. Енергія кожного фонона дорівнює $h\nu$, або $\hbar\omega$, а енергетичний спектр має вигляд

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu.$$

Характерною ознакою фононів є те, що вони не можуть існувати у вакуумі, лише у межах кристалу. Тому введення фононів дозволяє розглядати тверде тіло як посудину, що містить газ із фононів. Тоді за аналогією із газом, коефіцієнт теплопровідності твердого тіла можна записати як

$$\chi_L = \frac{1}{3} v \lambda \rho c_V,$$

де v – швидкість поширення пружної хвилі (швидкість звуку), λ – середня довжина вільного пробігу фонона, ρ – густина матеріалу кристалу, c_V – його питома теплоємність. Цей вираз для теплопровідності справедливий для

речовини, що не містить вільних носіїв заряду, наприклад, для діелектриків. Довжина вільного пробігу фононів у діелектриках за високих температур є обернено пропорційною до температури, отже

$$\chi_L \sim \frac{1}{T}.$$

Така залежність пояснюється збільшенням розсіяння фононів на фононах, концентрація яких зростає з підвищенням температури. Мається на увазі, що із збільшенням температури атоми речовини інтенсивніше коливаються у кристалічній ґратці.

У загальному випадку переніс тепла в твердому тілі може здійснюватися за рахунок:

$$\chi = \chi_L + \chi_{e-h} + \chi_p + \chi_{ph}$$

коливань ґратки (фононна частина теплопровідності χ_L), вільних носіїв заряду χ_e – електронів або дірок, електронно-діркових пар за їх наявності (χ_p), випромінювання (фотонна теплопровідність χ_{ph}), хоча зазвичай останніми трьома доданками нехтують.

Теплове розширення

Що таке теплове розширення? Відомо, що при нагріванні всі тіла збільшують свій об'єм. Це може означати лише те, що збільшується відстань між атомами кристалу. При сталій температурі існує рівновага між силами притягання і відштовхування. До чого приведе збільшення температури? Збільшиться амплітуда коливань атомів. Але саме по собі збільшення амплітуди коливань атомів не приведе до збільшення міжатомної відстані, якщо коливання є гармонічними. Наскільки атом наблизиться до одного сусіда, настільки ж віддаляться від іншого, і в середньому міжатомні відстані не зміняться.

Насправді коливання атомів є ангармонічними (не гармонічними). При збільшенні амплітуди коливань атомів із температурою саме ця ангармонічність забезпечує перевагу сил відштовхування між атомами над силами притягання. Остаточно це приведе до збільшення об'єму тіла при нагріванні.

Кількісно теплове розширення твердих тіл характеризується коефіцієнтами лінійного та об'ємного розширення, які вводяться наступним чином

$$l = l_0(1 + \alpha \Delta t); \quad V = V_0(1 + \beta \Delta t),$$

де l_0, V_0 – початкові довжина та об'єм тіла. Переписавши ці вирази у вигляді

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot \frac{1}{\Delta t}; \quad \beta = \frac{\Delta V}{V_0} \cdot \frac{1}{\Delta t},$$

можемо сформулювати фізичний зміст коефіцієнтів. Вони являють собою відносну зміну величини (довжини чи об'єму) при зміні температури на 1 градус.

У першому наближенні для твердого тіла можна вважати, що $\beta \approx 3\alpha$.

Теплоємність твердих тіл

При розрахунках теплоємності твердого тіла існують три підходи : класичний, квантовий Планка-Ейнштейна, квантовий Борна-Дебая. Розглянемо коротко ці теорії.

Закони Дюлонга і Пті та Джоуля і Каппа. Недоліки класичної теорії теплоємності твердих тіл

Тверде тіло розглядається у класичній теорії теплоємності твердого тіла як набір класичних осциляторів. Тобто атоми коливаються з однаковими частотами навколо фіксованих положень рівноваги, якими є вузли кристалічної ґратки, і ці коливання є гармонічними. Напрямок коливань хаотично змінюється із часом, але кожне коливання можна розкласти на складові уздовж трьох взаємно перпендикулярних напрямків. І тут ми приходимо до розподілу енергії за ступенями вільності.

На один ступінь вільності коливального руху припадає енергія, рівна kT . Внутрішня енергія одного моля твердого тіла U становить $3N_A kT$, або, враховуючи, що $N_A k = R$, $U = 3RT$, де N_A – число Авогадро, k – стала Больцмана, R – універсальна газова стала.

Тоді молярна теплоємність простого твердого тіла за сталого об'єму

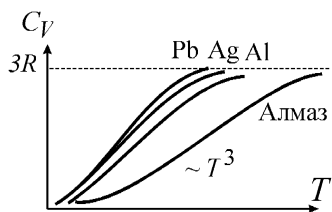
$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = 3R,$$

тобто не залежить від температури і є однаковою для всіх твердих тіл.

Цей факт був встановлений емпірично П'єром Дюлонгом та Алексісом Пті у 1819 році і увійшов у фізичні аннали як закон Дюлонга і Пті.

Аналогічний факт був встановлений Джоулем і Каппом для складних твердих тіл. Вони встановили, що молярна теплоємність складних твердих тіл дорівнює сумі атомарних теплоємностей його складових. Це – закон Джоуля і Каппа. Наприклад, знайома вам сіль сульфат барію BaSO_4 :

$$C_V = 6 \cdot 3R = 18R.$$



Закон Дюлонга і Пті, як і всі класичні закони, має суттєвий недолік – його не підтверджує експеримент. Стала величина теплоємності не підтверджується при низьких температурах, а для деяких твердих тіл (наприклад, алмаз, бор) не підтверджується і при досить

високих температурах.

Експеримент показав, що при наближенні до абсолютного нуля теплоємність прямує до нуля, як це передбачено тепловою теоремою Нернста, а при низьких температурах теплоємність збільшується пропорційно кубу температури.

Елементи квантової теорії теплоємності

Квантовий підхід Планка-Ейнштейна

Щоб пояснити температурну залежність теплоємності твердих тіл, Ейнштейн в 1907 році запропонував скористатись ідеєю Макса Планка про дискретний характер енергій, яких можуть набувати осцилятори.

Тверде тіло розглядається як сукупність незалежних осциляторів, енергія яких може набувати лише дискретних значень $E = nh\nu$, де n – ціле число, h – стала Планка, ν – частота. Всі осцилятори мають однакову частоту ν . Згідно теорії Планка середня енергія осцилятора дорівнює

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2},$$

де $\frac{h\nu}{2}$ – нульова енергія осцилятора.

Внутрішня енергія одного моля твердого тіла становитиме $U = 3N_A \bar{E}$, а молярна теплоємність

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{3N_A k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2},$$

або

$$C_V = \frac{3Rz^2 e^z}{(e^z - 1)^2}, \text{ де } z = \frac{h\nu}{kT}.$$

Знайдемо теплоємність при високих і низьких температурах.

Високі температури : $h\nu \ll kT$, $z \ll 1$. Можна скористатись розкладом $e^z \approx 1 + z + \dots$. Тоді теплоємність набуває вигляду

$$C_V = \frac{3Rz^2(1+z)}{(1+z-1)^2} \approx 3R,$$

тобто отримали класичний результат.

Низькі температури : $h\nu \gg kT$, $z \gg 1$. Тоді теплоємність набуває вигляду

$$C_V = \frac{3Rz^2 e^z}{(e^z)^2} = \frac{3Rz^2}{e^z} = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

На відміну від закону Дюлонга і Пті, формула Ейнштейна-Планка дає правильний результат при $T \rightarrow 0$. Тоді $C_V \rightarrow 0$, що узгоджується з тепловою теоремою Нернста і експериментом. Але загальний хід залежності $C_V = f(T)$ при низьких температурах формула дає експоненціальний, на відміну від експериментального $C_V \sim T^3$.

Квантовий підхід Дебая-Борна

В теорії Ейнштейна вважалось, що всі осцилятори мають одну частоту для всіх коливань. В теорії Дебая зміщення атомів представляється як система поздовжніх та поперечних хвиль суцільного однорідного твердого тіла. Система хвиль має широкий спектр частот. Всі хвилі з будь-якими частотами малої швидкості відповідають поперечним і поздовжнім хвилям у твердому тілі (тобто, нехтуємо дисперсією хвиль).

Для N атомів в твердому тілі повне число мод коливань (типів коливань) повинно бути, як і в теорії Ейнштейна, рівним $3N$. Кожній поздовжній моді коливань відповідає 2 поперечні моди коливань, поляризовані під прямим

кутом одна до одної. Система хвиль, таким чином, складається із $3N$ поздовжніх та $2N$ поперечних хвиль. Кожна хвиля має свою частоту, але, оскільки є обмеження на повне число коливань ($3N$), повинна існувати гранична частота для системи хвиль.

Щоб знайти повну енергію системи хвиль, необхідно знайти число можливих хвиль як функцію частоти. Розглянемо можливі стоячі хвилі у твердому тілі у вигляді куба із стороною l . Аналогічно із задачею про струну, запишемо рівняння стоячої хвилі:

$$\varphi = 2a \sin kx \cos \omega t,$$

де $k = \frac{n\pi}{l}$ – умова, що на кінцях струни $\varphi \rightarrow 0$.

Для куба розв'язок тривимірного хвильового рівняння

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{v^2} \frac{d^2 \psi}{dt^2}$$

має вигляд

$$\psi = A \sin \frac{n_1 \pi x}{l} \sin \frac{n_2 \pi y}{l} \sin \frac{n_3 \pi z}{l} \cos \omega t,$$

де A – константа, n_1, n_2, n_3 – додатні цілі числа, що повинні задовольняти умові

$$\frac{\pi^2}{l^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{\omega^2}{v^2},$$

або, вважаючи, що v – стала величина,

$$\frac{\pi^2}{l^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{4\pi^2 v^2}{v^2},$$

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4l^2 v^2}{v^2}.$$

Останнє рівняння є рівнянням сфери радіусом $\frac{2lv}{v}$. Кількість можливих хвиль, що мають частоти, менші за v , визначаються набором чисел n_1, n_2, n_3 в октанті сфери радіусом $\frac{2lv}{v}$:

$$N = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2lv}{v} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{lv}{v} \right)^3.$$

Для інтервалу частот $\nu \div (\nu + d\nu)$ число можливих хвиль

$$dN_\nu = \frac{4\pi l^3 \nu^2}{v^3} d\nu.$$

Якщо врахувати, що для куба $l^3 = V$ – об'єм, то

$$dn_\nu = \frac{dN}{V} = \frac{4\pi\nu^2}{\nu^3} d\nu,$$

а якщо врахувати кількість поздовжніх і поперечних хвиль, то

$$dn_\nu = 4\pi\nu^2 d\nu \left(\frac{1}{\nu_{\parallel}^3} + \frac{2}{\nu_{\perp}^3} \right),$$

де $\nu_{\parallel}, \nu_{\perp}$ – швидкості поздовжніх та поперечних хвиль в твердому тілі, а двійка у дужках вказує на наявність двох типів поляризації поперечних хвиль.

Максимальну частоту нормальних коливань ґратки знайдемо, прирівнявши кількість коливань кількості ступеней вільності $3n$, де n – кількість атомів у одиниці об'єму :

$$3n = \int_0^{\nu_{\max}} dn_\nu = \int_0^{\nu_{\max}} 4\pi\nu^2 d\nu \left(\frac{1}{\nu_{\parallel}^3} + \frac{2}{\nu_{\perp}^3} \right) = \frac{4}{3}\pi\nu_{\max}^3 \left(\frac{1}{\nu_{\parallel}^3} + \frac{2}{\nu_{\perp}^3} \right).$$

Звідси

$$\nu_{\max}^3 = \frac{9n}{4\pi \left(\frac{1}{\nu_{\parallel}^3} + \frac{2}{\nu_{\perp}^3} \right)}.$$

Скориставшись виразом для максимальної частоти коливань, можна записати через нього розподіл коливань атомів за частотами

$$dn_\nu = \frac{9n\nu^2 d\nu}{\nu_{\max}^3}.$$

Розрахуємо тепер внутрішню енергію одиниці об'єму кристалу. Вона становитиме

$$U = \int E(\nu) dn_\nu,$$

де $E(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}$ – середня енергія осцилятора із частотою ν .

Проінтегрувавши по всіх частотах, маємо

$$U = \frac{9n}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) \nu^2 d\nu = \frac{9n}{8} \cdot h\nu_{\max} + \frac{9nh}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu.$$

Отриманий вираз можна переписати у вигляді

$$U = U_0 + \frac{9nh}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu,$$

де $U_0 = \frac{9n}{8} \cdot h\nu_{\max}$ – енергія нульових коливань.

Якщо під кількістю атомів у одиниці об'єму розуміти число Авогадро N_A , отримаємо молярну теплоємність

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{9nh}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu^4 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{kT^2 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} d\nu.$$

Із співвідношення

$$h\nu_{\max} = k\theta,$$

введемо температуру Дебая θ , яку ще іноді називають характеристичною температурою. Користуючись температурою Дебая і позначенням $z = \frac{h\nu}{kT}$, перепишемо загальні вирази для енергії та теплоємності у вигляді

$$U = U_0 + 9RT \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{z_{\max} = \frac{\theta}{T}} \frac{z^3}{e^z - 1} dz; \quad C_V = \frac{9nh}{kT^2} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \cdot \int_0^{z_{\max} = \frac{\theta}{T}} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz.$$

Розглянемо граничні випадки.

$T \ll \theta$. Тоді $\frac{\theta}{T} \rightarrow \infty$ і $\int_0^{\infty} \frac{z^3}{e^z - 1} dz = \frac{\pi^4}{15}$. Звідси

$$U = U_0 + 9RT \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \cdot \frac{\pi^4}{15} = U_0 + \frac{9}{15} R \frac{T^4}{\theta^3} \pi^4; \quad C_V = \frac{12}{5} R \frac{T^3}{\theta^3} \pi^4.$$

Теорія Дебая-Борна дає температурну залежність теплоємності $C \sim T^3$ при низьких температурах, що узгоджується із експериментом.

$T \gg \theta$. Тоді $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$, і експоненту можна розкласти у ряд $e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots$. Тоді

вирази для внутрішньої енергії і теплоємності при $n = N_A$ набувають вигляду :

$$U = U_0 + \frac{9nh}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{kT\nu^2}{h} d\nu = U_0 + 3RT; \quad C_V = 3R.$$

При високих температурах теплоємність набуває сталого значення, яке передбачає класична теорія.

Температуру Дебая визначають експериментально із вимірів залежності теплоємності від температури, а саме, θ відповідає температурі, при якій теплоємність починає зменшуватись із температурою. Наприклад, для алмазу $\theta = 2000 \text{ K}$; для міді $\theta = 345,2 \text{ K}$; для заліза $\theta = 420 \text{ K}$; для свинцю $\theta = 90 \text{ K}$.