

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физика твердого тела — бурно развивающаяся область современной физики, следствием чего является огромное количество статей и монографий, число которых увеличивается с каждым годом. Помимо фундаментального значения, физика твердого тела является основой для многих прикладных направлений технологий, благодаря чему ее изучение необходимо как будущим научным работникам, так и практическим специалистам. Однако выпуск учебной литературы в России существенно отстает от потребностей. Здесь следует выделить такие требования к учебникам и учебным пособиям по физике твердого тела, которые связаны с реальными различиями, существующими в преподавании этой дисциплины в классических и технических университетах: на физических факультетах классических университетов, как правило, существуют два образовательных уровня — базовый (феноменологический) и углубленного изучения (теоретического и специального плана); в технических университетах главное внимание уделяется прикладным аспектам физики твердого тела.

В любом случае оказывается необходимым базовый учебник, посвященный основам физики твердого тела. Сложившаяся к настоящему времени система преподавания базового уровня основана, главным образом, на переводных книгах Ч. Киттеля «Введение в физику твердого тела», Н. Ашкрофта и Н. Мермина «Физика твердого тела» (в 2-х томах), Дж. Блейкмора «Физика твердого тела», которые становятся библиографической редкостью.

В предлагаемой книге содержатся основные разделы физики твердого тела. Данный учебник написан на основе курсов лекций, семинарских и лабораторных занятий по дисциплине «Физика твердого тела», читаемых и проводимых на протяжении длительного времени ведущими сотрудниками и преподавателями Института физики СО РАН (г. Красноярск) и кафедры физики твердого тела Красноярского государственного университета. Его объем соответствует двум семестрам, уровень сложности предполагает, что студенты уже ознакомились с основами квантовой механики в объеме стандартного университетского курса. Возможно использовать данный учебник для обучения студентов 3–4 курсов специальностей и специализаций «Физика твердого тела», «Физическое материаловедение», «Физическая химия» физических, физико-технических и химических факультетов классических и технических университетов.

К числу особенностей данной книги можно отнести попытку сделать более «прозрачными» для студентов те разделы, которые должны быть основаны на применении знаний по термодинамике и статистической физике — дисциплине, читаемой традиционно на 4-м курсе.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Введение	7
Глава 1. Структура и симметрия кристаллов	9
1.1. Трехмерная периодичность кристаллической структуры (9).	
1.2. Описание структуры кристаллов (10). 1.3. Точечная и пространственная симметрия (11). 1.4. Основные типы кристаллических решеток (21). 1.5. Пространственные группы симметрии (27). 1.6. Определение кристаллографических направлений и плоскостей (28). 1.7. Простые пространственные структуры (33). 1.8. Прямая и обратная решетки (37)	
Глава 2. Методы исследования кристаллической структуры . .	40
2.1. Электромагнитные волны, применяемые для изучения структуры кристаллов (40). 2.2. Закон дифракции Брэгга–Вульфа (43). 2.3. Экспериментальные дифракционные методы рентгеноструктурного анализа (45). 2.4. Условие дифракции и обратная решетка. Уравнения Лауэ (49). 2.5. Амплитуда рассеянной (дифрагированной) волны рентгеновского излучения. Законы погасания (51)	
Глава 3. Типы связей в кристаллах	58
3.1. Кристаллы инертных газов (58). 3.2. Ионные кристаллы (62). 3.3. Ковалентные кристаллы (68). 3.4. Металлические кристаллы (70). 3.5. Кристаллы с водородными связями (72)	
Глава 4. Колебания кристаллической решетки	75
4.1. Уравнения движения ионов кристаллической решетки (76). 4.2. Колебания линейной атомной цепочки (79). 4.3. Колебания линейной атомной цепочки с базисом, содержащим два атома (80). 4.4. Нормальные координаты и динамическая матрица (83). 4.5. Определение собственных частот колебаний из опытов по рассеянию фотонов и медленных нейтронов (89)	
Глава 5. Тепловые свойства кристаллов	95
5.1. Теплоемкость кристаллической решетки (95). 5.2. Анггармонические эффекты в кристаллах (108)	

Глава 6. Упругие свойства кристаллов	117
6.1. Малые деформации упругой сплошной среды (117). 6.2. Механические напряжения (122). 6.3. Закон Гука и упругие постоянные кристаллов (123). 6.4. Упругие постоянные и упругий модуль всестороннего сжатия кубических кристаллов (126). 6.5. Вычисление упругих постоянных кубических кристаллов (128). 6.6. Упругие волны в кубических кристаллах (133). 6.7. Экспериментальное определение скоростей упругих волн (138)	
Глава 7. Диэлектрические свойства	141
7.1. Основные уравнения для описания свойств диэлектриков (141). 7.2. Связь макро- и микроскопических свойств диэлектриков (145). 7.3. Механизмы поляризации диэлектриков (148). 7.4. Электронная упругая поляризация (149). 7.5. Поляризация ионных кристаллов (154). 7.6. Взаимодействие электромагнитных волн с ионными кристаллами (156). 7.7. Дипольная упругая поляризация (161). 7.8. Температурная зависимость дипольной поляризации (164). 7.9. Диэлектрическая релаксация. Уравнение Дебая (167). 7.10. Диэлектрические потери (171). 7.11. Активные диэлектрики (179)	
Глава 8. Электроны в металлах	182
8.1. Типичные свойства металлов (182). 8.2. Строение типичных металлов (183). 8.3. Свойства металлов в приближении классической модели Друдэ (184). 8.4. Эффекты Холла и магнетосопротивления в металлах (190). 8.5. Энергетические уровни свободных электронов в одномерном случае (193). 8.6. Закон распределения Ферми–Дирака (196). 8.7. Газ свободных электронов в трехмерном случае (201). 8.8. Плотность электронных состояний. Вырождение электронного газа в металлах (204). 8.9. Теплоемкость газа свободных электронов (209). 8.10. Электропроводимость и закон Ома в квантовом представлении (213). 8.11. Теплопроводность металлов и закон Видемана–Франца в квантово-механическом представлении (217). 8.12. Взаимодействие электромагнитных волн с металлами (218)	
Глава 9. Энергетические зоны в твердом теле	221
9.1. Волновая функция электрона, находящегося в периодическом потенциале кристалла. Теорема Блоха (221). 9.2. Модель Кронинга–Пенни (225). 9.3. Электроны в слабом периодическом потенциале (227). 9.4. Модель сильно связанных электронов (234)	
Глава 10. Свойства полупроводников	244
10.1. Эффект собственной проводимости и ширина запрещенной зоны (245). 10.2. Невырожденный электронный газ в полупроводниках (247). 10.3. Концентрация электронов (дырок) в зоне проводимости (валентной зоне). Закон действующих масс (248). 10.4. Водородоподобная модель простых донорных и акцепторных центров (253). Концентрация электронов в зоне	

проводимости донорного полупроводника (256). 10.6. Электропроводность полупроводников и ее температурная зависимость (259). 10.7. Поглощение света в полупроводниках (263). 10.8. Экспериментальное определение типа проводимости полупроводника (266)	
Глава 11. Диамагнетизм и парамагнетизм	269
11.1. Диэлектрики с полностью заполненными электронными орбиталями (270). 11.2. Парамагнетизм (274). 11.3. Адиабатическое размагничивание (279). 11.4. Магнитная восприимчивость металлов. Парамагнетизм Паули (280)	
Глава 12. Магнитоупорядоченные структуры	283
12.1. Ферромагнитное упорядочение (283). 12.2. Ферримагнетики (289). 12.3. Антиферромагнетики (292). 12.4. Ферромагнитные домены (293)	
Глава 13. Сверхпроводимость	298
13.1. Явление сверхпроводимости (298). 13.2. Длина когерентности (303). 13.3. Квантование магнитного потока (305). 13.4. Качественные черты микроскопического подхода (306). 13.5. Эффекты туннелирования (308). 13.6. Высокотемпературные сверхпроводники (309)	
Глава 14. Твердые тела с неидеальной структурой	311
14.1. Точные дефекты кристаллической структуры и связанные с ними свойства (313). 14.2. Линейные дефекты кристаллической структуры (322)	
Приложение 1	331
Список литературы	332
Предметный указатель	333

ВВЕДЕНИЕ

Предмет этого учебника — основы физики твердого тела. Эта дисциплина начала формироваться в начале XX в., а ускоренное развитие получила лишь во второй его половине. Родилась эта, ныне самостоятельная область физики из достаточно хорошо развитой науки о строении кристаллов — кристаллографии, созданной в 30-е годы квантовой теории твердого тела и, наконец, из практической потребности в создании материалов с заранее заданными свойствами.

Кристаллография — первоначально чисто феноменологическая дисциплина, возникла как попытка описать строение восхищавших своей геометрической правильностью кристаллов. С открытием в 1912 г. явления дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решетках появились мощные средства инструментального анализа строения кристаллов, и в результате были расшифрованы кристаллические структуры огромного количества неорганических, а затем и органических веществ.

В 30-е годы работами В. Гейзенберга, В. Паули, М. Борна были созданы основы квантово-механической теории твердого тела, что позволило объяснить и прогнозировать интересные физические эффекты в твердых телах. Ускоряли формирование физики твердого тела потребности нарождающейся твердотельной электроники в новых сверхчистых материалах. Здесь можно указать важнейшее событие — открытие в 1948 г. У. Шокли, У. Браттейном и Дж. Бардином усилительных свойств транзистора.

Следовательно, предметом данной области науки будут, прежде всего, свойства веществ в твердом состоянии, их связь с микроскопическим строением и составом, эвристическое прогнозирование и поиск новых материалов и физических эффектов в них. Фактически физика твердого тела служит базой для физического материаловедения.

Образование твердого состояния вещества обусловлено энергетической выгодой относительно жесткой конфигурации атомов (молекул) и возможно только в определенном интервале температур и давлений. В этом смысле физика твердого тела есть развитие вполне классической области физической науки — молекулярной физики.

Изучение физики твердого тела принято начинать с рассмотрения моделей твердого тела в виде совершенных, беспримесных монокристаллов бесконечно больших размеров. Влияние де-

фектов, примесей и границ зерен учитываются потом как малые возмущения. Такой подход пригоден вплоть до микро- или субмикроскопических размеров исследуемых твердых тел. Крупные природные кристаллы давно известны человеку, например, гор-

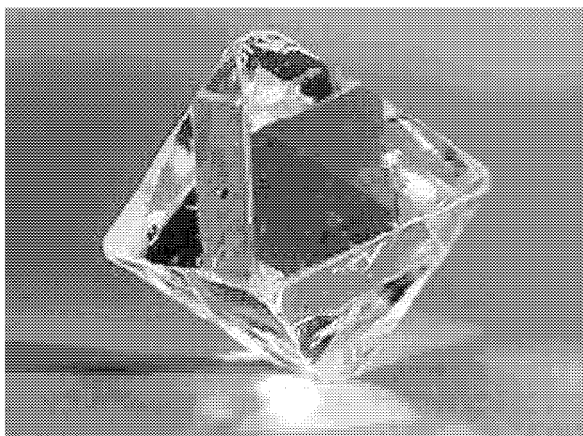


Рис. В.1. Алмаз «Горняк»

ный хрусталь (кварц SiO_2) и его многочисленные разновидности, галит (поваренная соль NaCl), драгоценные камни — рубин и сапфир (соединения Al_2O_3 с добавками хрома или железа и титана), изумруд (прозрачная разновидность берилла $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ с примесью Cr_2O_3), алмаз (прозрачная форма углерода C) (рис. В.1) и другие. В течение нескольких столетий слово «кристалл» применялось исключительно для обозначения горного хрусталя и обозначало «застывший лед», поскольку считалось, что в условиях высокогорья лед мог «окаменеть». В настоящее время кристаллом называют такое твердое тело, у которого расположение атомов строго периодически в трехмерном пространстве. Наиболее характерным внешним признаком кристалличности вещества является наличие естественных плоских граней. Достаточно давно эмпирически были установлены два основных закона ограничения кристаллов.

В настоящее время методы и теория твердого тела, развитые для описания свойств и структуры монокристаллов, широко применяются для получения и исследования новых материалов: композитов и наноструктур, квазикристаллов и аморфных твердых тел. Физика твердого тела служит основой для изучения явлений высокотемпературной сверхпроводимости, гигантского магнетосопротивления и многих других перспективных современных наукоемких технологий.

Глава 1

СТРУКТУРА И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

1.1. Трехмерная периодичность кристаллической структуры

Кристаллы, как и жидкости, являются конденсированными системами. Силы взаимодействия между атомами на расстояниях, превышающих равновесное межатомное расстояние r_0 (рис. 1.1), имеют характер притяжения (область отрицательных значений потенциала межатомного взаимодействия на рис. 1.1). В области положительных значений $U(r)$ притяжение сменяется резким отталкиванием. Как правило, минимум кривой $U(r)$ соответствует межатомным расстояниям 1,5–3,5 Å.

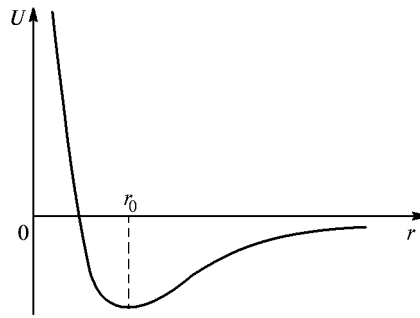


Рис. 1.1. Потенциал межатомного взаимодействия

С другой стороны, атомы в кристалле совершают непрерывные тепловые колебания и, соответственно, обладают кинетической энергией. Кинетическая энергия W частиц с массой m и импульсом p выражается классическим соотношением

$$W = \frac{p^2}{2m}. \quad (1.1)$$

Если кинетическая энергия больше потенциальной, то силы связей будут преодолены. Тогда условие существования конденсированной системы и, в частности, кристалла, может быть записано в виде

$$\frac{p^2}{2m} < U. \quad (1.2)$$

Условие (1.2) справедливо и для жидкости. Однако характер упорядочения атомов при переходе от кристалла к жидкости резко меняется, поскольку с возрастанием импульсов частиц средние расстояния между атомами растут, они все чаще оказываются на

дальнем крае минимума кривой $U(r)$. В жидкости статистически образуются некоторые преимущественные конфигурации атомов, однако, они все время разрушаются тепловым движением, и упорядочение тем ниже, чем выше температура.

В твердых телах амплитуда колебаний атомов существенно меньше межатомных расстояний, поэтому кристалл в равновесном состоянии характеризуется определенным геометрически правильным расположением атомов или молекул.

1.2. Описание структуры кристаллов

При описании идеального кристалла будем предполагать, что он занимает все бесконечное трехмерное пространство. Рассмотрим сначала трансляционную симметрию кристалла.

Идеальный кристалл можно построить путем бесконечного закономерного повторения в пространстве одинаковых структурных единиц. В наиболее простых кристаллах (Au, Ag, Cu, Na) структурная единица состоит из одного атома. В кристаллах сложных соединений структурная единица может содержать несколько атомов или молекулярных групп. Кристалл может состоять из атомов нескольких химических элементов или содержать связанные группы одинаковых атомов (например, кристалл H_2).

Кристаллическую структуру, обладающую трансляционной симметрией, можно получить путем периодически повторенной в пространстве *элементарной ячейки (элементарной части) кристалла*, которая должна удовлетворять двум условиям: а) при раз-

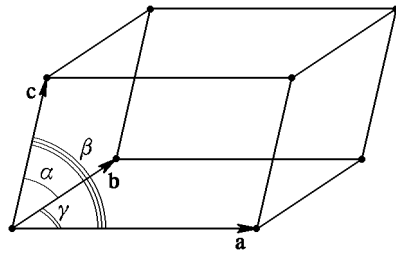


Рис. 1.2. Базисные векторы и элементарный параллелепипед

множении элементарной ячейки векторами трансляций покрывается все пространство, занимаемое кристаллом; б) элементарная ячейка имеет минимальный объем. В общем случае элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда (рис. 1.2). С каждым узлом элементарной ячейки связана некоторая группа атомов — *базис*.

Определим операцию *трансляции* как бесконечное преобразование симметрии, которое производит перенос гомологичных (соответственных) точек на определенное расстояние в трехмерном пространстве кристалла. Вектор трансляции связывает между собой положения любых узлов решетки:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}, \quad (1.3)$$

где n_1, n_2, n_3 — произвольные целые числа. Тогда можно ввести три вектора основных (элементарных) трансляций таких, что при

рассмотрении из точки $\mathbf{r}$ атомная решетка будет иметь тот же вид, что и при рассмотрении из точки $\mathbf{r}'$:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}. \quad (1.4)$$

Основные или базисные векторы трансляций иногда обозначают также в виде $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Совокупность точек $\mathbf{r}'$ при различных значениях чисел n_1, n_2, n_3 определяет *пространственную решетку*, представляющую собой регулярное периодическое расположение точек в трехмерном пространстве. Тогда можно записать определение:

Решетка + Базис = Кристаллическая структура.

Векторы элементарных трансляций обычно сопоставляют с осями *кристаллографической системы координат*, в общем случае, косоугольной. Если узлы решетки находятся только в углах элементарного параллелепипеда, он называется примитивным (см., например, рис. 1.2).

«Решетка дает нам размер и форму повторяющейся единицы структуры, ее элементарную ячейку, но не определяет, каково же расположение вещества внутри самой элементарной ячейки. На первом этапе это и не важно. Стальной остов здания должен существовать прежде, чем начнется обсуждение внутреннего убранства или мебелировки» (К. Лонсдэйл, 1952). Продолжая эту мысль, можно уподобить кристалл многоэтажному зданию, одинаковые квартиры которого единообразно заполнены одинаковыми мебелью и деталями внутреннего убранства.

Таким образом, для описания структуры конкретного кристалла необходимо:

- определить кристаллическую решетку;
- выбрать кристаллографическую систему координат;
- найти базис;
- установить набор преобразований симметрии, совмещающих кристаллическую структуру саму с собой.

1.3. Точечная и пространственная симметрия

В физике твердого тела очень важную роль играет понятие геометрической симметрии. Вообще, *геометрической симметрией кристаллического пространства (или фигуры) называется свойство пространства (фигуры) совмещаться с самим собой после выполнения некоторых симметрических преобразований*.

Операции, или преобразования симметрии — это отражения, вращения, переносы (трансляции), приводящие пространство (фигуру) в совмещение с самим собой.

Элементы операций симметрии образуют множество (конечное или бесконечное), которое называется *группой симметрии*. Множество элементов называется группой, если для этих элементов выполняются следующие условия:

1. На множестве элементов G задан закон умножения элементов, т.е. если элементы g_1 и g_2 принадлежат данному множеству ($g_1 \in G, g_2 \in G$), то их произведение также принадлежит множеству G ($g_1 \times g_2 = g_3 \in G$). (Подчеркнем, что слово «умножение» и символ « $\times$ » необходимо понимать не в арифметическом, а в алгебраическом смысле, т.е. это некоторая операция над элементами множества.)

2. На множестве элементов G задан единичный элемент $e \in G$ такой, что выполняется $g \times e = e \times g = g$.

3. На множестве элементов G для каждого элемента $g \in G$ имеется ему обратный $g^{-1} \in G$, так что $g \times g^{-1} = e$.

4. Выполняется закон ассоциативности: $g_1 \times (g_2 \times g_3) = (g_1 \times g_2) \times g_3$.

Бесконечный набор векторов трансляций, при переносе на которые кристалл совмещается *сам* с собой, образует *трансляционную группу*.

Кристаллические структуры имеют два типа симметричных преобразований: 1) точечная симметрия; 2) пространственная симметрия.

Точечной группой симметрии называется совокупность точечных операций симметрии, совмещающих решетку саму с собой. Общее число независимых точечных групп симметрии кристаллов — 32. Эти группы содержат конечное число элементов.

Совокупность элементов точечной и трансляционной групп симметрии образуют *пространственную группу симметрии*. Общее число независимых пространственных групп симметрии кристаллов — 230.

1.3.1. Операции и классы точечной симметрии. Точечная симметрия описывает макроскопическую симметрию внешних форм кристалла и симметрию его макроскопических свойств (упругости, диэлектрических свойств и др.). Операции точечной симметрии оставляют неподвижной одну точку пространства. Определим все возможные операции данного типа симметрии. Исчерпывающий список элементов точечной симметрии включает в себя:

- плоскость симметрии (плоскость зеркальной симметрии);
- центр симметрии (центр инверсии);
- оси симметрии определенного порядка;
- инверсионные оси симметрии.

Плоскостью симметрии m (от англ. *the mirror* — зеркало) называется воображаемая плоскость, которая делит фигуру на две

зеркально равные части. В основном, будем применять международную систему обозначения точечных групп (по Герману–Могену), которая распространена наиболее широко. Расширенные обозначения характерны для учебной символики Бравэ, в которой записывают формулу симметрии с перечислением всех элементов симметрии кристалла. Плоскость в символике Бравэ обозначается буквой P . Во многих случаях удобна система обозначений по Шенфлису. Символы точечных групп симметрии для всех названных символов приведены в приложении 1.

Центром симметрии $\bar{1}$ (C в символике Бравэ) называется особая точка в центре фигуры, характеризующаяся тем, что любая проведенная через нее прямая встречает одинаковые (соответственные, гомологичные) точки по обе стороны и на равных расстояниях от центра.

Осью симметрии n (n -го порядка) называют прямую линию, при повороте вокруг которой на определенный угол φ фигура совмещается сама с собой. Число n — порядок оси — показывает, сколько раз фигура совмещается сама с собой при повороте вокруг этой оси на 360° :

$$\varphi = \frac{2\pi}{n}. \quad (1.5)$$

В символике Бравэ ось симметрии n -го порядка обозначается символами L_n .

Докажем, что в однородной кристаллической среде возможно существование осей симметрии только определенного порядка. Пусть на срезе кристалла (рис. 1.3) существует закономерное расположение точек такое, что из исходной точки A_1 все остальные

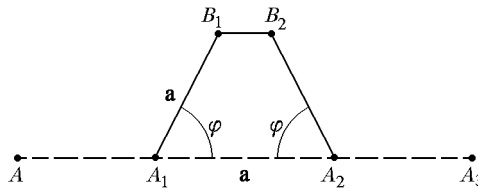


Рис. 1.3. К доказательству невозможности оси симметрии пятого порядка в кристаллической среде

вдоль данного атомного ряда могут быть получены путем последовательной трансляции на кратчайшее расстояние a . Кроме того, пусть перпендикулярно плоскости чертежа в точке A_1 проходит ось симметрии порядка n . Тогда в каждой гомологичной точке ряда $A_1, A_2, A_3, \dots$ тоже проходит такая же ось. Если поворот на угол φ вокруг оси симметрии в точке A_1 переведет точку A_2 в точку B_1 , то такой же поворот вокруг оси в точке A_2 переведет точку A_1

в положение B_2 . Точки $B_1, B_2, B_3, \dots$ также должны образовать ряд решетки, параллельный ряду $A_1, A_2, A_3, \dots$, т.е. расстояния $|B_1B_2|, |B_2B_3|, \dots$ должны составлять целое число векторов трансляций $\mathbf{a}$. Следовательно, выполняется условие

$$|B_1B_2| = N\mathbf{a}, \quad (1.6)$$

где N — целое число. Из рис. 1.3 следует, что

$$|B_1B_2| = N\mathbf{a} = \mathbf{a} - 2\mathbf{a} \cos \varphi, \quad (1.7)$$

откуда

$$\cos \varphi = \frac{1 - N}{2}. \quad (1.8)$$

Из неравенства $1 \geq \cos \varphi \geq -1$ и (1.8) получаем все разрешенные значения (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Порядок осей симметрии, разрешенных в кристаллах

N	-1	0	1	2	3
$\cos \varphi$	1	1/2	0	-1/2	-1
φ	0°	60°	90°	120°	180°
Порядок оси симметрии n	1	6	4	3	2

Таким образом, условию периодичности и непрерывности ряда гомологичных точек удовлетворяют только оси симметрии порядков 2, 3, 4 и 6. Оси симметрии порядков пятого, седьмого и выше в кристаллах невозможны, но они характерны для так называемых квазикристаллов, а также биологических объектов. «Можно думать, — пишет академик Н.В.Белов, — что пятерная ось является у мелких организмов своеобразным инструментом борьбы за существование, страховкой против окаменения, против кристаллизации, первым шагом которой была бы «поймка» решеткой».

Рассмотрим действие инверсионных осей симметрии. *Инверсионная ось симметрии* $\bar{n}$ представляет собой совместное действие — произведение оси симметрии и центра симметрии (под операцией произведения точечных элементов симметрии будем понимать результат симметричного преобразования, полученный последовательным выполнением обоих элементов симметрии):

$$\bar{n} = n \times \bar{1}, \quad (1.9)$$

при этом должны образоваться качественно новые элементы симметрии. В символике Бравэ ось симметрии $\bar{n}$ порядка обозначается символом $L_{\bar{n}}$.

Не все так образованные элементы симметрии являются новыми. Можно показать, что инверсионная ось первого порядка эквивалентна центру симметрии (центру инверсии); действие инверсионной оси второго порядка тождественно плоскости симметрии, перпендикулярной оси; операция $\bar{3}$ эквивалентна действию оси третьего порядка и центра симметрии; операция $\bar{6}$ также не дает нового элемента симметрии, поскольку эквивалентна последовательному действию оси третьего порядка и плоскости симметрии. Таким свойством обладает только ось $\bar{4}$, действие которой иллюстрирует рис. 1.4. В данном случае, например, грань A поворачивается на 90° в промежуточное положение и окончательно отражается в центре, переходя в грань B . Аналогично связаны между собой и остальные грани. Отметим также, что инверсионная ось четного порядка $2n$ одновременно является простой осью симметрии порядка n .

Следовательно, внешняя симметрия кристаллических многогранников исчерпывающе описывается операциями симметрии: m , $\bar{1}$, 2 , 3 , 4 , 6 , $\bar{4}$. Иногда для более краткой записи сочетаний символов точечных групп в обозначения включают и оси $\bar{3}$, $\bar{6}$ для обозначения соответствующих сочетаний элементов симметрии.

Исходя из симметрии, применяют различные классификации кристаллов. Наиболее общей является деление на категории, которое связано с понятием особенного, или единичного, направления. *Единственное, не повторяющееся в кристаллическом многограннике направление называют особенным, или единичным.* Всего существует 3 категории (табл. 1.2).

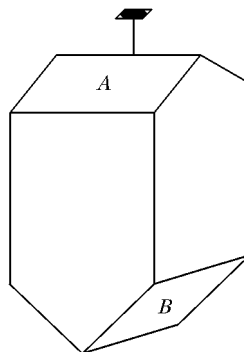


Рис. 1.4. Действие инверсионной оси четвертого порядка

Таблица 1.2. Деление кристаллов на категории

Категория	Число особенных направлений	Особенности морфологии
Высшая	Несколько осей симметрии порядка больше 2. Обязательно есть 4 оси 3-го порядка	Внешняя форма изометрична
Средняя	Одно особенное направление (одна ось симметрии порядка: 3, 4, 6, $\bar{4}$)	Характерные формы — призмы, пирамиды и пр.
Низшая	Несколько особенных направлений. Нет осей симметрии порядка выше, чем 2	Ярко выражена анизотропия формы

Несколько позднее станет ясно, что деление кристаллов на категории носит не только формально-геометрический смысл, но оказывается связано с качественными различиями в определенных физических свойствах.

Кристаллы делят также на 7 сингоний (сингония в дословном переводе — сходноугольность). В данную сингонию объединяют кристаллы, у которых одинакова симметрия элементарных ячеек и одинакова система координат.

В *высшей* категории одна сингония — *кубическая*. Прямоугольная система координат: $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, элементарная ячейка представляет собой куб. Оси X, Y, Z параллельны трем взаимно перпендикулярным осям симметрии 4, или $\bar{4}$, или 2 порядка.

К *средней* категории относят три сингонии.

1. *Тригональная*. Для нее выполняется: $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Система координат не прямоугольная, строится на ортах различной длины. За ось Z принимают ось симметрии 3, или $\bar{3}$ порядка, оси X и Y лежат в плоскости, перпендикулярной оси Z , и выбираются как перпендикуляры к плоскостям симметрии (если есть плоскости), либо совпадают с осями 2 порядка.

2. *Тетрагональная*. Для нее выполняется: $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Система координат прямоугольная и строится на ортах различной длины. За ось Z принимают ось симметрии 4, или $\bar{4}$, оси X и Y лежат в плоскости, перпендикулярной оси Z , и выбираются как перпендикуляры к плоскостям симметрии (если есть плоскости), либо совпадают с осями 2 порядка.

3. *Гексагональная*. Для нее выполняется: $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Система координат не прямоугольная, строится на ортах различной длины. За ось Z принимают ось симметрии 6, или $\bar{6}$, оси X и Y лежат в плоскости, перпендикулярной оси Z , и выбираются как перпендикуляры к плоскостям симметрии (если есть плоскости), либо совпадают с осями 2 порядка.

При описании тригональных и гексагональных кристаллов может использоваться также четырехосная система координат (система Бравэ), когда ось Z направлена вдоль единичного направления, а оси X, Y, U выбираются вдоль осей 2, либо вдоль нормалей к плоскостям.

К *низшей* категории также относят три сингонии.

1. *Ромбическая*. Для нее выполняется: $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Система координат прямоугольная, строится на ортах различной длины. Чтобы различать оси системы координат, принято, чтобы выполнялось условие: $\mathbf{b} > \mathbf{a} > \mathbf{c}$. Оси выбирают параллельно осям симметрии 2 или вдоль перпендикуляров к плоскостям симметрии.

2. *Моноклиная*. Для нее выполняется: $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, угол β — произволен. Ось Y выбирают вдоль оси симме-

трии 2, или вдоль перпендикуляра к плоскости симметрии. Оси X , Z лежат в плоскости, перпендикулярной оси 2.

3. *Триклинная*. Для нее выполняется: $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. Оси кристаллографической системы координат не заданы элементами симметрии, а выбираются вдоль ребер кристалла или элементарной ячейки при выполнении условия: $\mathbf{b} > \mathbf{a} > \mathbf{c}$.

Всего существует 32 точечных группы (класса) симметрии, представляющих собой то или иное сочетание элементов симметрии, и любой кристалл по симметрии должен быть отнесен к одной из них. Чтобы получить все точечные группы, применяют теоремы о разрешенных сочетаниях элементов симметрии. В учебной символике при записи той или иной точечной группы используют определенную последовательность записи: вначале записывают число осей симметрии (инверсионных осей) высшего порядка, затем последовательно — все остальные оси, после этого — число плоскостей симметрии и, наконец, центр симметрии (если он есть). Часто применяемая международная система подразумевает строгий порядок в расположении элементов символа точечной группы (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Порядок позиций в символах точечных групп международной символики

Сингония	Позиции в символе		
	I	II	III
Триклинная	Один символ, соответствующий любому направлению кристалла		
Моноклинная	Ось 2 или нормаль к m вдоль оси Y (первая установка) или вдоль оси Z (вторая установка)		
Ромбическая	Ось 2 или нормаль к m вдоль:		
	X	Y	Z
Тригональная	Главная ось симметрии	Ось 2 или нормаль к m вдоль:	
Тетрагональная		координатных направлений	диагональных направлений
Гексагональная			
Кубическая	Координатные элементы симметрии	3	Диагональные элементы симметрии

Все известные 32 класса симметрии показаны в приложении 1.

Если предположить, что возможны точечные группы симметрии, содержащие оси симметрии бесконечного порядка, то можно получить *предельные группы симметрии*, или *группы Кюри*.

Всего их 7. Знание данных групп симметрии необходимо при анализе физических полей или воздействий.

1. Предельная группа $\infty (L_\infty)$ имеет кристаллографические подгруппы 6, 4, 3, 2, 1. Наглядным геометрическим образом такой группы является вращающийся конус. Ось симметрии полярна (*полярным называется направление, концы которого физически и геометрически неэквивалентны; противоположные концы направлений нельзя отобразить друг в друга любыми операциями симметрии данной группы*).

2. Предельная группа $\infty \mathbf{m} (L_\infty \infty P)$. Данной симметрией обладает покоящийся конус. Ось симметрии полярна. Такой симметрией обладают *полярные векторы*, например, электрическое поле, сила, ускорение и др.

3. Предельная группа $\infty/\mathbf{m} (L_\infty PC)$. Данной симметрией обладают, например, вращающийся цилиндр или постоянное магнитное поле. Вообще, это симметрия *аксиальных векторов*.

4. Покоящийся, а также однородно растянутый или сжатый цилиндр характеризуется предельным классом симметрии $\infty/\mathbf{mm} (L_\infty \infty L_2(\infty + 1)PC)$. Ось симметрии ∞ неполярна. Данной симметрией обладает однородное одноосное сжатие или растяжение.

5. Цилиндр, закрученный вокруг геометрической оси, имеет симметрию предельной группы Кюри $\infty 22$, т.е. неполярную ось симметрии ∞ и бесконечное число поперечных осей симметрии 2 ($L_\infty \infty L_2$). Данная группа обладает энантиоморфизмом, т.е. фигуры могут иметь как правую, так и левую модификации.

6. Обыкновенный шар имеет симметрию предельной группы Кюри $\infty \infty \mathbf{m}$, т.е. бесконечное число осей симметрии ∞ и бесконечное число плоскостей. Физически этой симметрии соответствует гидростатическое сжатие.

7. Своеобразную фигуру, имеющую симметрию предельной группы Кюри $\infty \infty$, можно представить себе как шар, у которого все радиусы вращаются: имеется бесконечное число осей симметрии ∞ , но нет плоскостей.

32 кристаллографических и семь предельных классов — это 39 возможных типов проявления анизотропии в физических свойствах кристаллов. Класс 1 характеризуется предельной анизотропией. Два других предельных класса — $\infty \infty \mathbf{m}$ и $\infty \infty$ обладают такой симметрией, при которой все направления эквивалентны, и анизотропия в них невозможна. Каждый из остальных 36 классов характеризуется строго определенными ограничениями, налагаемыми на анизотропию тех или иных физических свойств.

Вопрос о влиянии симметрии кристалла на его свойства — лишь часть более общего вопроса о роли симметрии в физике и в естествознании в целом. Общий принцип, определяющий влияние симметрии на все без исключения физические явления, сформулировал П. Кюри в 1895 г.:

«Когда определенные причины вызывают определенные следствия, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванных ими следствиях.

Когда в каких-либо явлениях обнаруживается определенная диссимметрия, то эта же диссимметрия должна проявляться в причинах, их породивших.

Положения, обратные этим, неправильны, по крайней мере, практически; иначе говоря, следствия могут обладать более высокой симметрией, чем вызвавшие их причины».

В более простой редакции данный принцип может быть изложен так:

«Если то или иное явление и окружающая его среда взаимодействуют с образованием общей системы, то в результате такого взаимодействия остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для них обоих».

Принцип Кюри становится почти очевидным, если представить, что на геометрическую фигуру, имеющую симметрию кристалла, накладывается в заданной ориентации геометрическая фигура с симметрией воздействия. Ясно, что полученная в результате такой суперпозиции новая фигура (кристалл + воздействие) сохранит лишь все общие элементы симметрии первоначальных фигур.

Для корректного применения принципа Кюри надо обязательно иметь в виду два обстоятельства.

1. Должен существовать физический механизм, приводящий к взаимодействию явления (кристалла) и воздействия.

2. Ввиду анизотропии свойств кристалла результат взаимодействия и его симметрия будут непременно зависеть от того, в каком исходном направлении кристалла прилагалось воздействие.

1.3.2. Симметрия структуры кристаллов (пространственная симметрия). В пространственных группах симметрии кристаллов к конечным преобразованиям, входящим в симметрию точечной группы, добавляются еще трансляционные преобразования.

Группа трансляций — это бесконечно повторяющийся перенос атомов (групп атомов) вдоль какой-либо прямой на одно и то же определенное расстояние, называемое периодом трансляции.

Произведение доли периода трансляции на операцию отражения в плоскости симметрии порождает новое симметрическое преобразование — *плоскость скользящего отражения*. Плоскость скользящего отражения — это совокупность совместно действующих плоскости симметрии и параллельного ей переноса на величину, равную доле периода трансляции вдоль плоскости. Ориентированная в плоскости YZ плоскость скользящего отражения обозначается символом a , в плоскости XZ — символом b , в плоскости XY — символом c .

Скольжение может быть направлено и вдоль диагонали параллелограмма, построенного, например, на элементарных трансля-

циях a, b . Если при этом перенос производится на половину длины диагонали параллелограмма $(a+b)/2$, плоскость обозначают символом n , а если на четверть длины диагонали параллелограмма $(a+b)/4$ — символом d ; плоскости d называют «алмазными»,

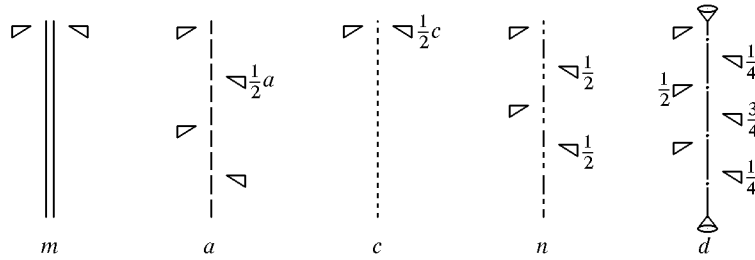


Рис. 1.5. Плоскость зеркального отражения m и плоскости скользящего отражения a, c, n, d

так как они характерны для кристаллов со структурой алмаза (рис. 1.5). Число рядом с фигуркой означает перемещение в долях периода трансляции.

Произведение доли периода трансляции на поворот вокруг оси порождает винтовой поворот. *Винтовой осью симметрии* называется совокупность оси симметрии и переноса вдоль этой оси, действующих *совместно*. После данной операции симметрии исходная точка должна совместиться с другой, идентичной первой, т. е. отстоящей на один или несколько периодов трансляции. Винтовые оси симметрии есть, например, у деревьев и определяют расположение ветвей на стволе, чешуек сосновой шишки и т. п. Винтовые

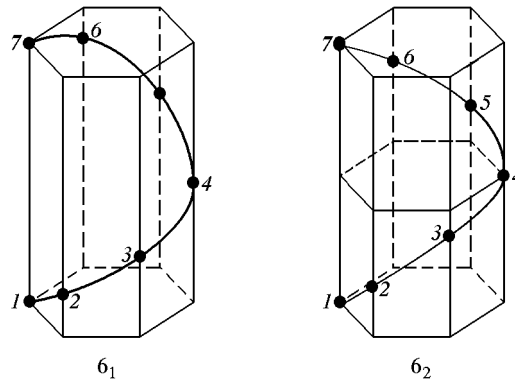


Рис. 1.6. Винтовые оси симметрии 6_1 и 6_2

оси симметрии в кристаллических структурах могут быть только порядков 2, 3, 4 и 6. Винтовая ось обозначается цифрой с цифро-

вым подстрочным индексом: цифра означает порядок оси, а частное от деления индекса на порядок оси показывает, на какую долю трансляции происходит перенос вдоль винтовой оси при повороте, соответствующем действию данной оси (рис. 1.6).

1.4. Основные типы кристаллических решеток

Для каждой структуры характерен набор элементарных трансляций, или *трансляционная группа*, которая определяет *пространственную решетку*.

В зависимости от соотношения величин и взаимной ориентации трех основных трансляций a , b , c получаются решетки, отличающиеся друг от друга по своей симметрии. Симметрия ограничивает число возможных решеток. Все кристаллические структуры описываются 14 трансляционными группами (14 основными типами кристаллических решеток Бравэ). *Решеткой Бравэ* называется бесконечная закономерная система точек в пространстве, образуемая трансляционным повторением одной точки.

14 решеток Бравэ отличаются друг от друга по форме элементарных ячеек и по симметрии и подразделяются на 7 сингоний. Подразделение на сингонии было введено еще в начале XIX века только на основании изучения внешних форм кристаллов. Решая задачу о симметрическом расположении сферических частиц (материальных точек) в пространстве, французский математик О. Бравэ в 1848 г. доказал, что всего существует 14 основных типов кристаллических решеток и пришел к указанному разделению на сингонии. Симметрия кристаллического пространства ограничивает число возможных решеток. Решетка должна быть инвариантной ко всем преобразованиям симметрии, возможным для данного кристаллического пространства.

Однако пространственная решетка Бравэ еще не определяет положение атомов, а описывает лишь геометрическое расположение точек в пространстве. Для описания кристаллической структуры необходимо, помимо решетки, задать также и симметрию базиса (атомов, расположенных в каждой точке кристаллической решетки). *Базис* — это совокупность координат атомов, расстояний между ними и направлений (углов) связей, которая повторяется в окрестности каждой точки решетки одинаковым образом. Тем самым учитывается положение любого атома в кристалле. Для некоторых простых элементарных кристаллов (Ag, Na, ...) базис состоит лишь из одного атома. Другие элементы образуют кристаллические структуры, в которых базис примитивной ячейки содержит несколько атомов (например, 2 атома составляют базис у кремния, 4 — у галлия). В веществах, состоящих из атомов разного сорта, кристаллический базис содержит, по крайней мере, одну молекулу вещества.

Элементарные ячейки в решетках Бравэ выбираются так, чтобы:

- 1) их симметрия соответствовала симметрии всей решетки;
- 2) число прямых углов и равных сторон было максимальным;
- 3) объем ячейки был минимальным.

Вначале принцип вывода решеток Бравэ рассмотрим на примере двумерных решеток. Плоская сетка определяется парой базисных векторов $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, параметры ячейки — a , b , γ . С плоской сеткой должны быть совместимы повороты вокруг осей 1, 2, 3, 4, 6, перпендикулярных к плоскости сетки, и отражения в плоскостях симметрии, тоже перпендикулярных к плоскости сетки; несовместимо с ней никакое симметрическое преобразование, выводящее сетку из плоскости.

В соответствии с этим, из 32 классов симметрии с плоскими решетками совместимы только 10: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$. Только эти сочетания элементов симметрии оставляют точку двумерной решетки в заданной плоскости. Во всех двумерных точечных группах основная ось симметрии перпендикулярна к рассматриваемой плоскости, а плоскости симметрии проходят вдоль этой оси. В группе m можно формально считать, что плоскость m проходит вдоль оси 1, перпендикулярной к рассматриваемой плоскости.

Какие значения трансляций и угла между ними возможны в плоских сетках? В общем случае при $a \neq b$, $\gamma \neq 90^\circ$ получаем косугольную сетку с неодинаковыми сторонами ячейки — наиболее общий тип решетки. С ней совместимы повороты вокруг осей 1 и 2 (рис. 1.7а).

Для прямоугольной решетки элементарную ячейку (примитивную или непримитивную) можно выбрать бесчисленным количеством способов, но логичнее так, как на рис. 1.7б. В такой решетке возникают плоскости симметрии. Чтобы узнать, к чему приводит наличие плоскости m , выразим основные векторы $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ через орты координатной системы:

$$\begin{aligned}\mathbf{a} &= a_x \mathbf{i} + a_y \mathbf{j}, \\ \mathbf{b} &= b_x \mathbf{i} + b_y \mathbf{j}.\end{aligned}\tag{1.10}$$

Пусть плоскость m проходит вдоль оси X . Тогда при зеркальном отражении в этой плоскости получим:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}' &= a_x \mathbf{i} - a_y \mathbf{j}, \\ \mathbf{b}' &= b_x \mathbf{i} - b_y \mathbf{j}.\end{aligned}\tag{1.11}$$

Для того чтобы трансляции $\mathbf{a}'$ и $\mathbf{b}'$ были тоже трансляциями решетки, имеется лишь две возможности:

- 1) $\mathbf{a} = \mathbf{a}'$, $\mathbf{b} = -\mathbf{b}'$, откуда следует, что $\mathbf{a} = a_x \mathbf{i}$, $\mathbf{b} = b_y \mathbf{j}$. Это дает прямоугольную решетку $a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$ (рис. 1.7б, 1.8а);

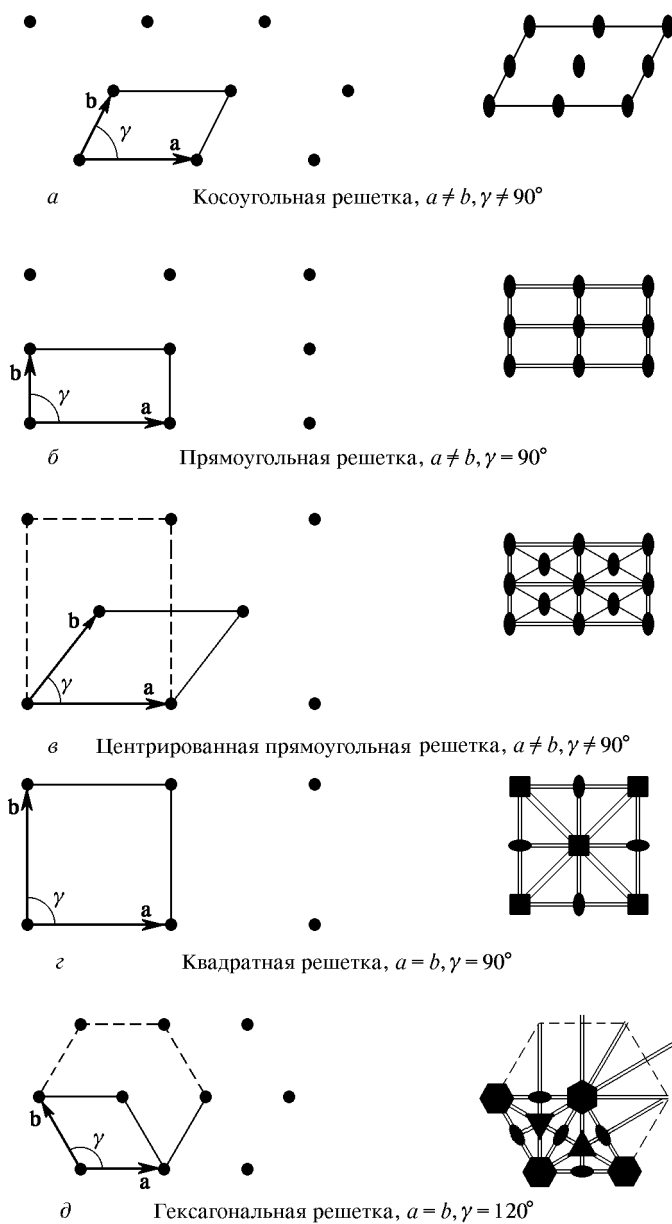


Рис. 1.7. Пять двумерных решеток и их симметрия

2) $\mathbf{b}' = \mathbf{a} - \mathbf{b}$, т.е. $b'_x = a_x - b_x$, $b'_y = a_y - b_y$. Это решение получается из (1.11) и (1.10) при $a_y = 0$, $a_x = a = 2b_x$, т.е. $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$, $\mathbf{b} = (1/2)a\mathbf{i} + b_y\mathbf{j}$. В этом случае на трансляциях $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ строится *центрированная прямоугольная решетка*, т.е. ячейка, в центре которой имеется еще один узел (рис. 1.7б, 1.8б). Эту ячейку можно

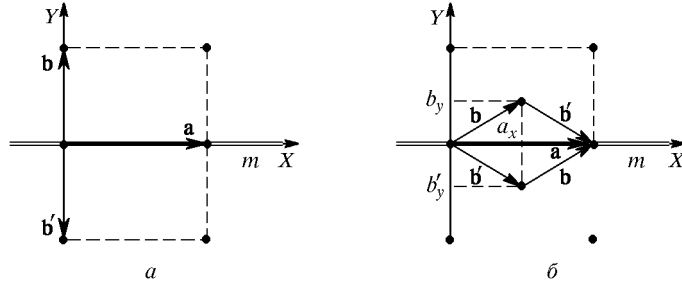


Рис. 1.8. Действия плоскости симметрии на вид ячеек Бравэ

описать и с помощью сетки, составленной из ромбов, тогда ячейка получается примитивной, нецентрированной. Однако центрированная ячейка здесь удобнее, так как она позволяет пользоваться прямоугольной системой координат.

Наличие оси 4 требует, чтобы решетка была квадратной, т.е. $a = b$, $\gamma = 90^\circ$ (рис. 1.7г). Оси 3 и 6 требуют, чтобы решетка была гексагональной, т.е. $a = b$, $\gamma = 120^\circ$ (рис. 1.7д). Таким образом, получаем 5 плоских ячеек Бравэ.

Так же выводятся 14 трехмерных решеток Бравэ. В качестве примера рассмотрим моноклинную сингонию. В данном случае имеется четыре элемента точечной симметрии: единичный элемент e , поворотная ось 2 (C_2 — в символике Шенфлиса), центр инверсии (I — в символике Шенфлиса) и плоскость m (σ_h — в символике Шенфлиса). Пусть векторы $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$ не лежат в одной плоскости (рис. 1.9). Тогда $\mathbf{l}_1 + \sigma_h \times \mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2 + \sigma_h \times \mathbf{l}_2$ лежат в плоскости и не параллельны друг другу. Таким образом, элементарные векторы $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ можно выбрать в плоскости σ_h . Третий вектор представим так:

$$\mathbf{a}_3 = \boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\beta}, \quad (1.12)$$

где $\boldsymbol{\alpha}$ параллелен оси C_2 , а $\boldsymbol{\beta}$ перпендикулярен ей. Тогда вектор

$$C_2 \mathbf{a}_3 - \mathbf{a}_3 = C_2 \boldsymbol{\beta} - \boldsymbol{\beta} = -2\boldsymbol{\beta} \quad (1.13)$$

лежит в плоскости σ_h , и мы можем написать:

$$2\boldsymbol{\beta} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2, \quad (1.14)$$

$$\mathbf{a}_3 = \boldsymbol{\alpha} + \frac{m_1}{2} \mathbf{a}_1 + \frac{m_2}{2} \mathbf{a}_2. \quad (1.15)$$

Отнимем от $\mathbf{a}_3$ любой вектор $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ так, чтобы получить наименьший вектор, т.е. выбираем числа m_1 и m_2 так, чтобы они не превышали единицу и были больше или равны нулю. Тогда имеем четыре

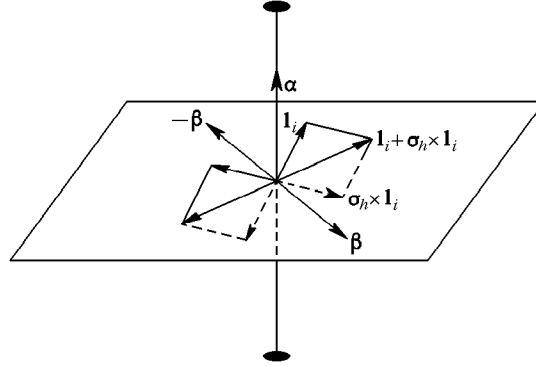


Рис. 1.9. К выводу решеток Бравэ моноклинных кристаллов

возможности (рис. 1.10): 1) $\mathbf{a}_3 = \alpha$; 2) $\mathbf{a}_3 = (1/2)\mathbf{a}_1 + \alpha$; 3) $\mathbf{a}_3 = (1/2)\mathbf{a}_2 + \alpha$; 4) $\mathbf{a}_3 = \alpha + (1/2)\mathbf{a}_1 + (1/2)\mathbf{a}_2$. Второй и третий случаи

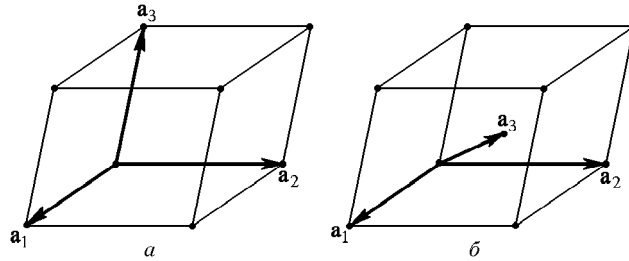
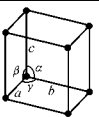
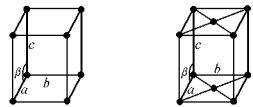
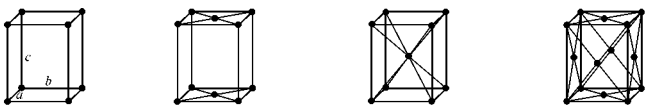


Рис. 1.10. Векторы элементарных трансляций для моноклинной сингонии: а) $\mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, б) $(2\mathbf{a}_3 - \mathbf{a}_2) \perp \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$

эквивалентны, а последний есть просто их комбинация. Таким образом, в моноклинной сингонии имеем два типа решеток Бравэ.

В пространственных группах симметрии кристаллов имеется четыре типа решеток Бравэ. Все 4 типа ячеек — P (простая), I (объемноцентрированная), F (гранецентрированная), C (базоцентрированная) — имеются только в ромбической сингонии, остальные сингонии содержат не все типы ячеек Бравэ. Например, в кубической сингонии нет базоцентрированной ячейки, потому что она противоречила бы симметрии кубической ячейки: если центрирована одна пара граней куба, то, благодаря симметрии куба, обязательно должны быть центрированы и две другие пары,

Таблица 1.4. 14 пространственных решеток Бравэ

Решетка				
примитивная	базоцентри- рованная	объемноцен- трированная	гранецентри- рованная	ромбоэдри- ческая
Триклинная сингония				
				
Моноклинные сингония				
				
Ромбическая сингония				
				
Тетрагональная сингония				
				
Гексагональная сингония				
				
Кубическая сингония				
				

т.е. C -ячейка станет F -ячейкой. В тетрагональной сингонии нет ячейки C : она была бы совместима с симметрией решетки, но не отвечала бы условиям выбора ячейки Бравэ; вместо нее можно было бы взять примитивную ячейку, объем которой вдвое меньше.

14 решетками Бравэ исчерпываются все возможные трансляционные решетки, описывающие любые кристаллические структуры (табл. 1.4). В структуре кристалла решетки Бравэ могут быть вставлены одна в другую, а в узлах различных решеток могут стоять как одинаковые, так и различные атомы (группы атомов).

1.5. Пространственные группы симметрии

Все возможные кристаллические структуры описываются 230 пространственными группами симметрии. *Пространственной группой симметрии* называется сочетание всех возможных бесконечных преобразований симметрии кристаллической структуры. Пространственная группа симметрии характеризует симметрию кристаллической структуры, так же, как точечная группа симметрии характеризует симметрию внешней формы кристалла и симметрию его макроскопических физических свойств.

Каждой точечной группе симметрии соответствует несколько пространственных групп. Чтобы из пространственной группы симметрии кристалла получить его точечную группу, надо мысленно уничтожить все трансляции, т.е. превратить плоскости скользящего отражения в простые зеркальные плоскости, винтовые оси — в обычные поворотные оси симметрии и свести все оставшиеся элементы симметрии в точку.

Вывести из точечной симметрии все относящиеся к ней пространственные группы симметрии — более сложная задача. Для этого нужно перебрать все возможные сочетания элементов симметрии и решеток Бравэ. Например, если в точечную группу входят оси 3 и 2, то для вывода пространственной группы нужно перепробовать все возможные сочетания простых и винтовых осей 2-го и 3-го порядков и трансляций.

230 пространственных (непрерывных) групп симметрии кристаллического пространства (федоровских групп) были выведены в 1890–1894 гг. одновременно и независимо Е.С. Федоровым и А. Шенфлисом.

Международная символика пространственных групп симметрии составлена так, что по виду символа можно полностью представить взаимное расположение элементов симметрии (табл. 1.5).

Отсутствие элемента на соответствующей позиции обозначается цифрой 1. Например, к точечной группе симметрии 32 принадлежат пространственные группы: $P321$, $P3_121$, $P3_221$, $P312$, $P3_112$, $P3_212$.

Таблица. 1.5. Правила записи символа пространственной группы

Сингония	Позиции в символе			
	I	II	III	IV
Триклинная	Тип решетки Бравэ	Имеющийся элемент симметрии		
Моноклинная		Имеющийся элемент симметрии: ось 2 или 2 ₁ (и плоскость, нормальная к оси 2, если она есть)		
Ромбическая		Ось 2 (2 ₁) или нормаль к плоскости, параллельная:		
		X	Y	Z
Тригональная Тетрагональная Гексагональная		Главная ось симметрии (и плоскость, нормальная к ней, если она есть)	Координатная плоскость или ось	Диагональная плоскость или ось
Кубическая		Координатные элементы симметрии	3	Диагональные элементы симметрии

1.6. Определение кристаллографических направлений и плоскостей

Назовем *кристаллографическим* такое направление, которое проходит не менее чем через два узла решетки. *Кристаллографической плоскостью* будем называть плоскость, проходящую не менее чем через три узла решетки, не лежащих на одной прямой. Можно, очевидно, представить себе и направления, и плоскости, которые направлены иначе, однако их нельзя индцировать аналогично кристаллографическим, о чем пойдет речь ниже.

Для каждого кристалла можно ввести кристаллографическую систему координат XYZ , построенную на базисных векторах $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, совпадающих с ребрами элементарной ячейки. Так как векторы $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ некопланарны, любой вектор $\mathbf{m}$ можно представить в виде линейной комбинации базисных векторов и притом единственным образом:

$$\mathbf{m} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3. \quad (1.16)$$

Компоненты вектора $\mathbf{m}$ в нашем случае — целые числа. Пусть $\mathbf{m}$ определяет некоторое кристаллографическое направление. Если целые числа m_1 , m_2 , m_3 имеют общий множитель n , можно ввести

в рассмотрение вектор того же направления, но в n раз короче:

$$\mathbf{m}' = \frac{\mathbf{m}}{n} = \frac{m_1}{n}\mathbf{a}_1 + \frac{m_2}{n}\mathbf{a}_2 + \frac{m_3}{n}\mathbf{a}_3 = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3, \quad (1.17)$$

и его компоненты также будут целочисленны. Тогда коэффициенты h , k и l , записанные в виде $[hkl]$, будем называть *индексами Миллера* данного кристаллографического направления, т.е. любой направленной прямой, параллельной данному вектору. Символы координатных направлений запишутся в виде: $[100]$, $[010]$, $[001]$. Совокупность направлений, которые могут совместиться друг с другом с помощью преобразований симметрии, свойственных данной точечной группе, записывается в угловых скобках. Например, совокупности ребер куба соответствует символ $\langle 100 \rangle$, пространственных диагоналей куба — $\langle 111 \rangle$, диагоналей грани куба — $\langle 110 \rangle$. Если некоторые из чисел m_i отрицательны, знак «минус» пишут над ними, например $\langle 1\bar{1}1 \rangle$. Когда среди индексов Миллера встречаются числа, большие 9, индексы во избежание недоразумений отделяют друг от друга запятыми, но практически с такими кристаллографическими направлениями приходится иметь дело крайне редко.

Если элементарная ячейка не примитивна, то не каждый вектор, проведенный из начала координат в узел решетки, имеет целочисленные компоненты, но для любого кристаллографического направления можно найти вектор с целочисленными компонентами. Например, координаты узла в центре объемноцентрированной кубической ячейки есть $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$, но проведенный через него ряд (пространственная диагональ куба) можно характеризовать символом $[111]$.

Любой набор параллельных кристаллографических плоскостей естественно определять нормальным к ним вектором. Из множества параллельных кристаллографических плоскостей выберем какую-либо плоскость, пересекающую кристаллографические оси в узлах решетки, но не проходящую через начало координат. Положение плоскости однозначно определяется отрезками, отсекаемыми ею на осях координат (рис. 1.11). Пусть кристаллографическая плоскость не параллельна ни одной из осей координат. Тогда векторы

$$\mathbf{P}_{(1)} = p_1\mathbf{a}_1, \quad \mathbf{P}_{(2)} = p_2\mathbf{a}_2, \quad \mathbf{P}_{(3)} = p_3\mathbf{a}_3, \quad (1.18)$$

соединяющие начало координат с точками пересечения плоскости с осями, целочисленны. Векторы

$$\mathbf{Q}_{(1)} = \mathbf{P}_{(1)} - \mathbf{P}_{(3)} \text{ и } \mathbf{Q}_{(2)} = \mathbf{P}_{(2)} - \mathbf{P}_{(3)} \quad (1.19)$$

также целочисленны, они лежат в рассматриваемой кристаллографической плоскости, а их векторное произведение перпенди-

кулярно к ней. Запишем нормальный к плоскости вектор $\mathbf{n}$ как векторное произведение, выбрав порядок сомножителей так, чтобы

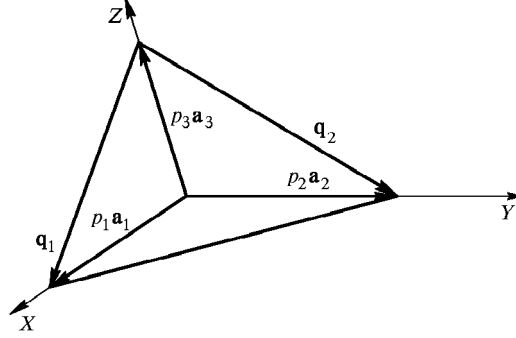


Рис. 1.11. К определению индексов Миллера кристаллографических плоскостей

нормаль была внешней (направлена внутрь тройки координатных осей), и нормируем этот вектор на объем элементарной ячейки:

$$\mathbf{n} = \frac{1}{v}[\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2]. \quad (1.20)$$

Подставляя в (1.20) выражения (1.18) и (1.19), получим:

$$\mathbf{n} = \frac{1}{v}[(p_1\mathbf{a}_1 - p_3\mathbf{a}_3), (p_2\mathbf{a}_2 - p_3\mathbf{a}_3)]. \quad (1.21)$$

Раскрывая векторное произведение, запишем:

$$\mathbf{n} = \frac{1}{v}(p_1p_2[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2] + p_1p_3[\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1] + p_2p_3[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]). \quad (1.22)$$

Поскольку объем элементарной ячейки можно выразить так:

$$v = (\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]) = (\mathbf{a}_2[\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1]) = (\mathbf{a}_3[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2]), \quad (1.23)$$

то представим (1.22) в виде:

$$\mathbf{n} = p_2p_3\mathbf{b}_1^* + p_1p_3\mathbf{b}_2^* + p_1p_2\mathbf{b}_3^* = n_1\mathbf{b}_1^* + n_2\mathbf{b}_2^* + n_3\mathbf{b}_3^*. \quad (1.24)$$

Числа n_1, n_2, n_3 — также целые и являются компонентами вектора нормали к плоскости $\mathbf{n}$, а соотношение (1.24) является разложением вектора $\mathbf{n}$ по базису тройки векторов *обратной решетки*:

$$\mathbf{b}_1^* = \frac{1}{v}[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2^* = \frac{1}{v}[\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3^* = \frac{1}{v}[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2], \quad (1.25)$$

имеющих размерность $[\text{м}^{-1}]$.

Таким образом, вектор нормали к кристаллографической плоскости (возможной или действительной грани кристалла) во всех случаях можно выбрать так, чтобы он имел целочисленные компоненты относительно базиса обратной решетки (1.25). Компоненты этого вектора и есть *индексы Миллера грани (плоскости)*; они записываются в круглых скобках: $(n_1 n_2 n_3)$. Если они имеют общий множитель, их надо на этот множитель разделить.

Индексы Миллера грани обратно пропорциональны компонентам векторов, проведенных из начала координат в точки пересечения грани с осями координат. Действительно, когда данная грань пересекается со всеми тремя осями, из (1.24) следует, что

$$n_1 : n_2 : n_3 = \frac{1}{p_1} : \frac{1}{p_2} : \frac{1}{p_3}. \quad (1.26)$$

Координатные плоскости характеризуются символами: YOZ — (100), ZOX — (010), XOY — (001).

Доказывая целочисленность индексов Миллера для кристаллографических плоскостей, мы исходили из представлений о кристаллической решетке. Между тем, еще до появления рентгеноструктурного анализа и экспериментального доказательства дискретности строения кристаллов, индцирование граней основывалось на *законе рациональности параметров* (закон целочисленных отношений), сформулированном Гаюи в 1781 г. Этот закон устанавливает закономерность расположения граней на кристаллических многогранниках и объясняет, почему на кристаллах появляются именно те или иные грани.

Закон рациональности параметров гласит: двойные отношения отрезков, отсекаемых на трех ребрах кристалла, выбранных в качестве осей координат, а) любой гранью кристалла и б) некоей его гранью, принятой за единичную, равны отношению малых целых чисел.

Выберем в кристаллическом многограннике три некомпланарные грани и примем их за координатные плоскости, а ребра, по которым пересекаются эти грани, — за оси координат. Выберем также еще одну *единичную* грань, не параллельную ни одной из координатных плоскостей и отсекающую на осях координат отрезки OA , OB , OC — *параметры грани*. Согласно закону рациональности параметров для любой другой грани кристалла, отсекающей на осях координат отрезки OA' , OB' , OC' , двойные отношения отрезков равны:

$$m : n : p = \frac{OA}{OA'} \cdot \frac{OB}{OB'} \cdot \frac{OC}{OC'}, \quad (1.27)$$

где m , n , p — целые числа, в подавляющем большинстве случаев не превышающие 5. Грани, для которых отношение (1.27) было бы иррациональным, в кристаллах невозможны. Если отношения параметров целые, но большие числа, то грань возможна, но маловероятна.

Для кристаллографии закон рациональности параметров Гаюи имеет такое же значение, как для химии закон кратных отношений Дальтона,

согласно которому возможны не любые соединения химических элементов, а лишь те, в которых элементы находятся в соотношениях целых чисел.

Хотя закон рациональности параметров был установлен только на основании изучения внешних форм кристаллов и тогда, когда существовали только догадки о структуре кристаллов, за четверть века до закона Дальтона, по существу, он был первым количественным законом, определяющим атомно-молекулярное строение вещества. В сущности, смысл этого закона сводится к тому, что:

— грани кристалла всегда соответствуют плоским сеткам кристаллической решетки;

— ребрам кристалла всегда соответствуют узловые ряды решетки.

Кроме того, реальные грани кристалла, как правило, должны образовываться параллельно таким атомным плоскостям, для которых характерна наибольшая *ретикулярная плотность* — наибольшее число атомов на единицу площади. Ясно, что это объясняется тем фактом, что ослабление сил химической связи тем больше, чем больше расстояние между атомами, а грани со слабым взаимодействием атомов, очевидно, существовать не могут. Известно, что ретикулярная плотность обратно пропорциональна величине индексов Миллера грани, чем и объясняется то, что индексы грани должны быть не только целыми, но и малыми числами.

Закон рациональности параметров действует, даже если оси координат, выбранные по ребрам кристаллического многогранника, не соответствуют ребрам элементарной ячейки. Все равно эти ребра должны быть параллельны каким-либо рядам точек в решетке, а расстояние между ними неизбежно делится на равные отрезки системами параллельных плоскостей, которыми параллельна всякая грань кристалла.

Из (1.24) следует, что вектор $\mathbf{n}$ нормали к плоскости является вектором обратной решетки. Его длина обратна величине межплоскостного расстояния системы параллельных кристаллографических плоскостей. Тогда межплоскостное расстояние можно вычислить так:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{|h\mathbf{b}_1^* + k\mathbf{b}_2^* + l\mathbf{b}_3^*|^2}}, \quad (1.28)$$

где h, k, l — индексы Миллера. Раскроем в (1.28) подкоренное выражение:

$$\begin{aligned} |h\mathbf{b}_1^* + k\mathbf{b}_2^* + l\mathbf{b}_3^*|^2 &= \\ &= (h\mathbf{b}_1^* + k\mathbf{b}_2^* + l\mathbf{b}_3^*)(h\mathbf{b}_1^* + k\mathbf{b}_2^* + l\mathbf{b}_3^*) = h^2(b_1^*)^2 + k^2(b_2^*)^2 + l^2(b_3^*)^2 + \\ &\quad + 2lkb_2^*b_3^* \cos \alpha^* + 2lhb_1^*b_3^* \cos \beta^* + 2hkb_1^*b_2^* \cos \gamma^*. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Модули векторов обратной решетки и углы между ними могут быть вычислены через модули векторов прямой решетки и углы между

базисными векторами:

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{b}_1^*| &= \frac{1}{v} a_2 a_3 \sin \alpha, \quad |\mathbf{b}_2^*| = \frac{1}{v} a_1 a_3 \sin \beta, \quad |\mathbf{b}_3^*| = \frac{1}{v} a_1 a_2 \sin \gamma, \\
 \cos \alpha^* &= \frac{\cos \gamma \cdot \cos \beta - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma}, \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma}, \\
 \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta}. \quad (1.30)
 \end{aligned}$$

Общие формулы (1.28)–(1.30) пригодны для триклинной сингонии, для кристаллов с более высокой симметрией они упрощаются. Так, для кубической сингонии можно получить:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)(b^*)^2}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (1.31)$$

Объем элементарной ячейки триклинной сингонии легко определить с помощью смешанного произведения базисных векторов прямой решетки:

$$\begin{aligned}
 v &= \mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3] = \\
 &= a_1 a_2 a_3 \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}. \quad (1.32)
 \end{aligned}$$

1.7. Простые пространственные структуры

Ранее было показано, что трехмерная периодическая структура может быть реализована трансляционным размножением примитивной ячейки векторами элементарных трансляций $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$ (рис. 1.2). В физике твердого тела могут быть использованы также элементарные ячейки другого типа, позволяющие описать прямую кристаллическую решетку: условная (или элементарная ячейка решетки Бравэ) и ячейка Вигнера–Зейтца.

На рис. 1.12 изображены условные и примитивные ячейки для простой, гранецентрированной (ГЦК) и объемноцентрированной (ОЦК) кубических решеток. В случае простой кубической решетки векторы элементарных трансляций совпадают с ребрами куба, и два типа ячеек идентичны. Для ГЦК решетки векторы $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$ следует выбирать так, чтобы с помощью задаваемых ими трансляций можно было получить не только узлы в вершинах куба условной ячейки, но и центры граней. Единственным образом этому требованию, а также правилам выбора примитивной ячейки (по определению, такая ячейка содержит узлы только в вершинах) удовлетворяют векторы, проведенные из вершины куба в центры ближайших граней. Выполнение названных требований в ОЦК

структуре приводит к векторам, проведенным из центра в вершины куба, как это показано на рис. 1.12.

Широко применяемая *ячейка Вигнера–Зейтца* строится следующим образом. Узел решетки соединяется с ближайшими соседями прямыми, и через середины полученных отрезков прово-

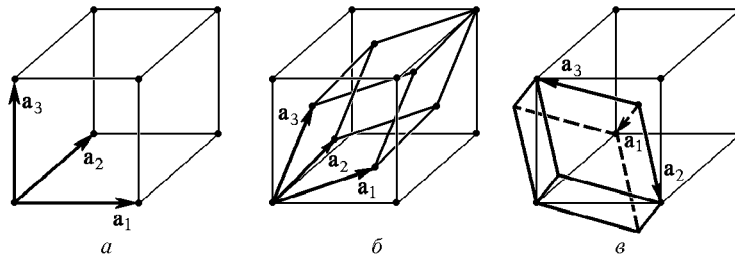


Рис. 1.12. Условные и примитивные ячейки: а) для простой кубической; б) ГЦК; в) ОЦК решеток. Длина ребра куба равна a , a_i — векторы элементарных трансляций

дятся перпендикулярные им плоскости. Тогда ячейка Вигнера–Зейтца заключает в себе минимальный объем, ограниченный полученными плоскостями. Для кубических структур ячейки Вигнера–Зейтца приведены на рис. 1.13. Для двумерных структур вместо плоскостей проводятся прямые линии, и выбирается

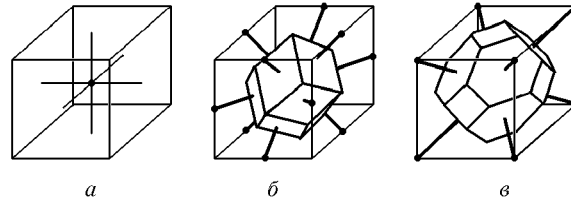


Рис. 1.13. Ячейки Вигнера–Зейтца: а) для простой кубической — куб; б) ГЦК — «ромбический додекаэдр»; в) ОЦК — «усеченный октаэдр». Показаны видимые грани

наименьшая площадь. Легко получить, что объемы примитивных ячеек ГЦК и ОЦК структур меньше объема куба в 4 и 2 раза соответственно.

Одной из важных характеристик кристалла является коэффициент упаковки. В случае ОЦК структуры одной элементарной ячейке принадлежит центральный узел и, поскольку каждый из узлов в вершине куба принадлежит восьми ячейкам — $(1/8) \cdot 8 = 1$ дает 1 узел вершины куба. Общее число узлов, приходящихся на ОЦК ячейку, равно 2. Аналогичные рассуждения для ГЦК структуры приводят к тому, что на одну элементарную ячейку приходится 4 узла решетки, а для простой кубической — 1 узел. В пред-

положении, что решетка является монокристаллической, и атомы в узлах решетки представляют собой шары радиуса $r_{\text{ат}}$ (так называемая модель жестких шаров), мы можем рассчитать коэффициент упаковки этих решеток:

$$q = \frac{V_{\text{ат}}}{V_{\text{яч}}} = \frac{N(4/3)\pi r_{\text{ат}}^3}{a^3}, \quad (1.33)$$

где $V_{\text{ат}}$ — объем, занимаемый атомами в условной ячейке объема $V_{\text{яч}}$, N — число атомов в ячейке. Учитывая, что для простой кубической решетки $r_{\text{ат}}$ составляет половину ребра куба, для ОЦК — четвертую часть главной диагонали, для ГЦК — четвертую часть диагонали боковой грани, и зная плотность узлов решеток, можно найти значения q (табл. 1.6).

Таблица 1.6. Параметры кубических решеток

Параметр	Тип решетки		
	Простая кубическая	ГЦК	ОЦК
Объем элементарной ячейки	a^3	a^3	a^3
Объем примитивной ячейки	a^3	$a^3/4$	$a^3/2$
Число атомов в ячейке	1	4	2
Число ближайших соседей	6	12	8
Коэффициент упаковки q	0,52	0,74	0,68
Расстояние между ближайшими соседями	a	$\sqrt{3}a/2$	$a/2$

Важным параметром при исследовании структуры твердых тел является *координационное число* — число узлов, ближайших к данному узлу в решетке Бравэ. Поскольку кристаллические структуры периодичны, то любая точка решетки имеет одинаковое количество соседних узлов. Для рассмотренных типов структур координационное число равно шести для простой кубической решетки, восьми — для ОЦК, двенадцати — для ГЦК и гексагональной плотноупакованной структуры (ГПУ). Основные характеристики кубических решеток обобщены в табл. 1.6.

Рассмотрим некоторые характерные кубические кристаллические структуры, позволяющие обозначить пространственный порядок в расположении атомов (групп атомов).

На рис. 1.14а приведена структура кристалла NaCl — гранецентрированная с базисом из двух ионов Na^+ и Cl^- , расположенных в точках с координатами узлов $[[0, 0, 0]]$ и $[[0, 1/2, 0]]$. Взаимное упорядочение ионов таково, что каждый из ионов находится в центре квадрата, в вершинах которого расположены ионы противоположного знака. Пространственная структура CsCl

(рис. 1.14б) — простая кубическая с базисом из ионов Cs^+ и Cl^- с координатами $[[0, 0, 0]]$ и $[[1/2, 1/2, 1/2]]$. В этом случае ион противоположного знака находится в центре куба. Примером «тетра-

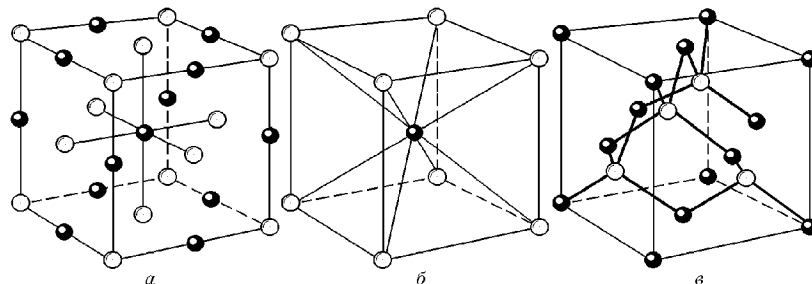


Рис. 1.14. Типы кубических пространственных структур: а) NaCl , б) CsCl , в) ZnS . Белым цветом обозначены отрицательные ионы

эдрического» упорядочения является структура цинковой обманки ZnS (рис. 1.14в). Как видно из рисунка, ион S^- находится в центре тетраэдра, составленного ионами Zn^+ . В последнем случае базисом являются четыре молекулы Zn^+S^- . Предоставим право читателю определить самостоятельно координаты атомов базиса ZnS .

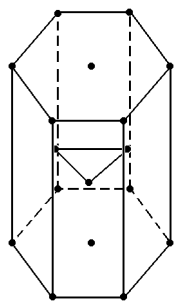


Рис. 1.15. Элементарная ячейка ГПУ структуры

Отметим, что алмаз обладает структурой, сходной со структурой цинковой обманки, при этом на местах ионов Zn и S находятся атомы углерода.

Отдельный интерес представляет гексагональная плотноупакованная структура, которая не является решеткой Бравэ, но такую структуру имеют более 30 моноатомных кристаллов. Принцип организации такой структуры ясен из рис. 1.15. Между плоскостями из шестиугольников, в вершинах и центре которых расположены атомы соответствующего вещества, находится плоскость, атомы которой расположены над междоузлиями указанных плоскостей. Из геометрических соображений можно показать, что периодическое повторение в пространстве рассмотренных слоев атомов приводит к максимально возможному коэффициенту упаковки, такому же, что и для ГЦК решетки, составленной из атомов одного сорта.

Существующие в природе и вновь синтезированные кристаллы обладают громадным многообразием структур, и рассмотренные здесь примеры составляют их малую часть.

1.8. Прямая и обратная решетки

Дискретность кристаллических структур, их трансляционная инвариантность приводит к отличию протекания волновых процессов в кристаллах от аналогичных в сплошной среде. Волновой вектор уже не может, как в сплошной среде, принимать произвольные значения.

Поэтому оказалось необходимым ввести представление об обратной решетке. Обратная решетка дает трехмерное представление о пространстве волновых векторов. Отметим здесь, что определение базисных векторов обратной решетки (1.25), введенное при определении индексов Миллера, оказалось неудобным с точки зрения физики твердого тела по многим причинам и реально применяется только в кристаллографии. Поэтому определим сейчас *векторы элементарных трансляций обратной решетки* следующим образом:

$$\begin{cases} \mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi, & \text{если } i \neq j; \\ \mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 0, & \text{если } i = j, \end{cases} \quad (1.34)$$

где $\mathbf{a}_i$ — векторы элементарных трансляций прямой решетки; $\mathbf{b}_j$ — векторы элементарных трансляций обратной решетки; i, j принимают значения 1, 2 и 3.

Условия (1.34) эквивалентны представлению векторов элементарных трансляций обратной решетки $\mathbf{b}_j$ в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Тогда *обратная решетка* — это множество точек, образованных трансляциями на произвольный вектор обратной решетки:

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3, \quad (1.36)$$

где n_i — целые числа. Векторы $\mathbf{b}_j/2\pi$ являются *базисом обратной решетки*. Обратная решетка — геометрический объект, инвариантный относительно преобразований симметрии прямой решетки.

Нам необходимо знать форму ячеек Бравэ и ячеек Вигнера–Зейтца в обратном пространстве. Для простой кубической решетки такие ячейки совпадают и, в соответствии с (1.36), имеют форму примитивной кубической ячейки со стороной $2\pi/a$.

Несколько более сложное построение для ГЦК и ОЦК структур приводит к тому, что обратной решеткой для ГЦК является ОЦК

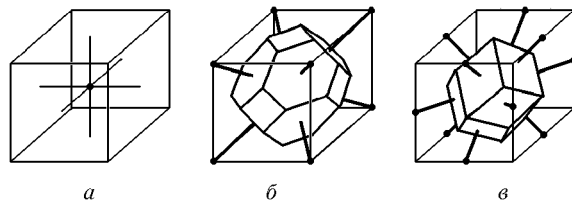


Рис. 1.16. Ячейки Вигнера–Зейтца в обратном пространстве для: а) простой кубической, б) ГЦК, в) ОЦК решеток

решетка, а для обратной к ОЦК — ГЦК решетка. Ячейки Вигнера–Зейтца в обратном пространстве для этих структур также «меняются местами» по сравнению с прямым пространством (рис. 1.16, ср. с рис. 1.13).

Полезно знать свойства обратной решетки:

1. Каждый вектор обратной решетки перпендикулярен некоторому множеству плоскостей прямой решетки.

2. Если компоненты вектора обратной решетки $\mathbf{G}$ не имеют общего множителя, то абсолютная величина $|\mathbf{G}|$ обратно пропорциональна расстоянию между плоскостями прямой решетки, перпендикулярными вектору $\mathbf{G}$.

3. Плоскости прямой решетки можно охарактеризовать нормальными — векторами обратной решетки, координаты которых будут соответствовать индексам Миллера, определяющим символ плоскости.

4. Объем элементарной ячейки обратной решетки обратно пропорционален объему элементарной ячейки прямой решетки.

5. Прямая решетка является обратной по отношению к своей обратной решетке.

Задачи

1.1. Определить все элементы симметрии, порожденные: а) двумя плоскостями симметрии; б) плоскостью симметрии и перпендикулярной ей осью симметрии; в) осью симметрии порядка n и проходящей вдоль нее плоскостью; г) осью симметрии порядка n и перпендикулярной ей осью второго порядка; д) двумя пересекающимися осями симметрии; е) четной инверсионной осью и плоскостью, проходящей вдоль нее.

1.2. Найти все элементы симметрии точечной группы $m\bar{3}m$.

1.3. Доказать, что ГПУ решетка не может содержать один атом на одну точку решетки.

1.4. Определить тип решетки Бравэ, узлы которой образованы декартовыми координатами n_1, n_2, n_3 в случае: а) n_i либо все четные, либо все нечетные; б) сумма n_i обязательно четная.

1.5. Определить сингонию кристаллов точечной симметрии 23 , 32 и $mm2$, подвергнутых действию одноосного механического напряжения вдоль кристаллографических осей.

1.6. Найти угол между нормалью к плоскости (031) и направлением $[010]$ в тетрагональном кристалле с параметрами элементарной ячейки $a = 10 \text{ \AA}$, $c = 9 \text{ \AA}$.

1.7. Для определения гексагональных кристаллов более удобна четырехосная система Миллера–Бравэ. Доказать, что в системе индексов $hkil$ Миллера–Бравэ $h + k + i = 0$.

1.8. Определить пространственное расположение осей второго порядка в группах $P222$, $P222_1$, $P2_12_12$, $P2_12_12_1$.

1.9. Доказать, что для векторов трансляций прямой $\mathbf{R}$ и обратной $\mathbf{G}$ решеток выполняется: $\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi \times k$, где k — целое число.

1.10. Доказать свойства обратной решетки, приведенные в § 1.8.

1.11. Используя свойства обратной решетки 1 и 2, построить решетки, обратные ОЦК и ГЦК решеткам.

1.12. Построить обратную решетку и найти размеры и форму ячейки Вигнера–Зейтца для ромбической решетки с векторами примитивных трансляций $\mathbf{a} = 2\mathbf{i}$, $\mathbf{b} = \mathbf{j}$, $\mathbf{c} = 4\mathbf{k}$.

Г л а в а 2

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

2.1. Электромагнитные волны, применяемые для изучения структуры кристаллов

Полезную информацию о структуре некоторых кристаллических твердых тел можно получить из макроскопических и микроскопических исследований морфологии образца. Однако разрешающей способности видимого света и ультрафиолетового излучения ($\lambda \sim 5000\text{--}1000\text{ \AA}$) совершенно недостаточно для определения пространственного положения атомов и молекул и расстояний между ними в кристалле, так как обычно эти расстояния порядка нескольких $\text{\AA}$ (10^{-10} м).

Исследование структуры того или иного объекта под микроскопом в общем случае предполагает использование излучения с длиной волны, меньшей, чем расстояние, которое необходимо определить:

$$\lambda_{\text{иссл}} \ll d_{\text{изм}}. \quad (2.1)$$

В этом случае можно пользоваться законами геометрической оптики. Длины волн излучения, удовлетворяющие условию (2.1), соответствуют жесткому γ -излучению, β -излучению высоких энергий. Однако применение жесткого γ -излучения весьма затруднительно вследствие слабого взаимодействия с веществом. β -излучение (электроны), напротив, обладает недостаточной проникающей способностью для анализа строения трехмерного кристалла. Тем не менее, существует электронная микроскопия высокого разрешения, которая позволяет получить микроскопическое изображение плоских атомных сеток на поверхности некоторых кристаллов с известной структурой.

В последние годы появились новые методы микроструктурных исследований, связанные с возможностями *сканирующих туннельных микроскопов* (СТМ) и *атомно-силовых микроскопов* (АСМ). Принцип работы СТМ состоит в регистрации туннельного тока, возникающего при квантово-механическом туннелировании электронов из атомов исследуемой поверхности в тончайшее вольфрамовое острие, находящееся в непосредственной близости — порядка $1\text{ \AA}$ — от кристалла. Ясно, что наибольшая вероятность

туннелирования электронов возникает, когда острие находится непосредственно над атомом (там, где электронная плотность максимальна), и уменьшается при удалении от него. В АСМ непосредственно регистрируется сила кулоновского взаимодействия острия и атома, которая максимальна при тех же условиях.

Однако наиболее развиты в настоящее время *дифракционные методы исследования кристаллической структуры*, в которых используют дифракцию волн, взаимодействующих с атомными плоскостями. Длины этих волн должны быть сравнимы с межатомными расстояниями в кристалле:

$$\lambda_{\text{иссл}} \sim d_{hkl}. \quad (2.2)$$

Исследуют структуру, используя дифракцию фотонов, нейтронов и электронов. С помощью этих методов можно определить размер элементарной ячейки, положения ядер и распределение электронов в ячейке. Угол, на который отклоняется дифрагированная волна, зависит от кристаллической структуры и от длины волны падающего излучения.

Рентгеновские лучи. Энергию кванта рентгеновского излучения можно определить согласно соотношению:

$$E_{\text{рент}} = h\nu_{\text{рент}} = hc/\lambda_{\text{рент}}, \quad (2.3)$$

где $h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ — постоянная Планка, ν и λ — частота и длина волны излучения, соответственно, c — скорость света в вакууме. Для практических целей удобно записать эту формулу в виде:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12,4}{E(\text{кэВ})}, \quad (2.4)$$

где длина волны λ получается в ангстремах, если взять энергию E в килоэлектрон-вольтах ($1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Отсюда следует, что длине волны в $1 \text{ \AA}$ соответствует энергия $E \sim \sim 12 \text{ кэВ}$. Поэтому для исследований кристаллов необходимо рентгеновское излучение с энергией квантов $10\text{--}50 \text{ кэВ}$. Такое излучение можно получить за счет двух механизмов:

— торможением быстрых электронов в металлических мишенях (*тормозное излучение*). При замедлении (отрицательном ускорении), согласно законам электродинамики, заряженная частица должна излучать электромагнитную энергию. Это излучение имеет широкий непрерывный спектр;

— при неупругом столкновении быстрых электронов с электронами внутренних оболочек атомов мишени (*характеристическое излучение*). Это излучение имеет линейчатый спектр, связанный с высокоэнергетическим возбуждением атомных электронов. В результате спектр имеет узкие линии излучения. Например, при

бомбардировке медной мишени в вакууме быстрыми электронами получается интенсивная линия излучения $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$; для Мо линия $K_{\alpha 1}$ имеет $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Благодаря применению различных металлических мишеней удается использовать различные длины волн монохроматического рентгеновского излучения.

В результате взаимодействия с атомом электромагнитная волна может быть частично или полностью рассеяна электронами этого атома — без изменения частоты излучения. Для волн оптического диапазона $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$ суперпозиция упруго рассеянных волн приводит к оптическому преломлению. Однако, если длина волны удовлетворяет условию (2.2), то можно обнаружить один или несколько дифрагированных на трехмерной дифракционной решетке кристалла пучков в определенных, отличающихся от первоначального, направлениях.

Нейтроны. Кинетическая энергия и импульс частицы связаны между собой соотношением

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (2.5)$$

а длина волны и импульс — формулой

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (2.6)$$

Тогда можно получить, что длина волны де Бройля нейтрона и его энергия будут связаны соотношением

$$E_n = \frac{h^2}{2m_n \lambda_n^2}, \quad (2.7)$$

где $m_n = 1,675 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ — масса нейтрона. Для практических целей удобно записать (2.7) в виде

$$\lambda_n(\text{\AA}) \approx \frac{0,28}{\sqrt{E_n(\text{эВ})}}, \quad (2.8)$$

где E_n — энергия нейтрона в эВ. Следовательно, длине волны в $1 \text{ \AA}$ соответствует энергия $E_n \sim 0,08 \text{ эВ}$, а нейтроны с такой энергией движутся со скоростью всего 4000 м/с . Нейтроны взаимодействуют с веществом несколькими способами:

— в немагнитных кристаллах они взаимодействуют только с ядрами атомов, поскольку нейтрон не имеет заряда, а его масса намного превышает массу электрона атомной оболочки. Если происходящее при этом рассеяние — упругое и когерентное, то оно подчиняется тем же геометрическим законам, что и рассеяние рентгеновских лучей или электронов. Дифракционные картины

для нейтронов и рентгеновских лучей одинаковы, за исключением того, что нейтроны более эффективно рассеиваются на легких атомах;

— благодаря наличию у нейтронов магнитного момента они взаимодействуют с магнитными моментами электронов в магнитных кристаллах — ферро-, ферри-, антиферро-, парамагнетиках, что дает ценную информацию о магнитной структуре таких кристаллов;

— медленные нейтроны участвуют в процессах неупругого рассеяния на колебаниях решетки, что дает возможность исследования таких колебаний.

Электроны. Длина волны де Бройля электрона и его энергия связаны уравнением

$$E_e = \frac{h^2}{2m_e \lambda_e^2}, \quad (2.9)$$

где $m_e = 0,911 \cdot 10^{-27}$ г — масса электрона. В практически удобной форме:

$$\lambda_e (\text{\AA}) = \frac{12}{\sqrt{E_e (\text{эВ})}}, \quad (2.10)$$

где E_e — энергия электрона в эВ. Длине волны в 1 Å соответствует энергия $E_e \sim 150$ эВ, а скорость таких электронов может составлять около $7 \cdot 10^6$ м/с. Поскольку электрон — заряженная частица, он испытывает сильное взаимодействие с веществом, и, прежде чем подвергнуться упругому или неупругому рассеянию, может проникнуть в кристалл только на несколько сот ангстрем. Поэтому для изучения структур объемных кристаллов дифракция электронов непригодна. Однако электронография полезна, по крайней мере, в двух случаях:

1) *при изучении поверхностных слоев и состояния поверхности кристаллов*; характер перехода от идеальной решетки к незаполненному пространству вне кристалла зависит как от способа обработки поверхности кристалла, так и от степени ее чистоты;

2) *при изучении тонких пленок*; достаточно тонкую пленку можно рассматривать как два поверхностных слоя, пренебрегая объемом между ними; дифракция электронов оказалась полезной для выявления отличий структурных свойств тонких слоев вещества от свойств «идеального» объемного монокристалла.

2.2. Закон дифракции Брэгга–Вульфа

Предположим, что падающие волны зеркально отражаются от семейства параллельных атомных плоскостей, расстояние между которыми составляет величину d_{hkl} . Рассматривается только упругое рассеяние, при котором длины волн фотонов или нейтронов

не изменяются при отражении. Пусть от каждой плоскости отражается лишь малая доля энергии. Наблюдение дифрагированных пучков возможно лишь тогда, когда отраженные от параллельных атомных плоскостей пучки интерферируют с взаимным усилением. Пусть пучок лежит в плоскости чертежа (рис. 2.1).

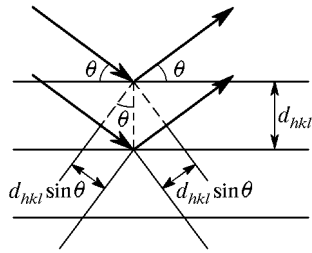


Рис. 2.1. К выводу закона Брэгга–Вульфа

Для лучей, отраженных от соседних плоскостей, разность хода равна $2d_{hkl} \sin \theta$, где угол θ отсчитывается от атомной плоскости. Излучение, отраженное от соседних атомных плоскостей, будет при интерференции усиливаться в том случае, если разность хода между лучами равна целому числу длин волн λ . Тогда условие интерференционного максимума интенсивности при отражении будет иметь вид:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (2.11)$$

Соотношение (2.11) представляет собой *закон Брэгга–Вульфа*. Отметим две особенности, существенные для понимания данного процесса:

- хотя, по предположению, отражение от каждой плоскости происходит зеркально, синфазное сложение волн от всех параллельных плоскостей происходит только при *определенных значениях углов θ (длин волн)*;

- если бы каждая атомная плоскость обладала способностью полностью отражать падающий пучок, то излучение «чувствовала» бы только первая плоскость из всех параллельных плоскостей, и зеркальное отражение происходило бы при всех длинах волн и любых углах падения.

Закон Брэгга–Вульфа есть следствие периодичности пространственной решетки. Он не связан с расположением атомов в ячейке или с базисом в каждом узле решетки. Расположение атомов в базисе определяет лишь относительную интенсивность дифрагированных пучков различных порядков n для данного семейства параллельных плоскостей.

Из (2.11) следует, что брэгговское отражение имеет место при длинах волн, подчиняющихся неравенству

$$\lambda \leq 2d_{hkl}. \quad (2.12)$$

Вот почему видимый свет и другие, более длинноволновые излучения не могут быть использованы для дифракционных исследований кристаллов. Однако применять излучения с более короткими длинами волн также неудобно — угол θ становится слишком малым.

Рассмотрим, например, излучение с $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, падающее на кубический кристалл с постоянной решетки $a = 4,00 \text{ \AA}$. При дифракции на семействе параллельных плоскостей (100) в первом порядке ($n = 1$) из (2.11) имеем:

$$\theta = \arcsin \left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}} \right) = \arcsin \left(\frac{1,54}{8,00} \right) = 11^\circ.$$

Ясно, что с уменьшением длины волны будет уменьшаться и угол, так что для гамма-излучения приходится использовать скользящие пучки.

2.3. Экспериментальные дифракционные методы рентгеноструктурного анализа

Из закона Брэгга–Вульфа (2.11) следует, что для дифракционного максимума интенсивности необходима определенная связь между θ и λ . Удовлетворить условию (2.11) можно двумя способами:

- подбирать длины волн;
- подбирать углы падения, производя сканирование.

В современных исследованиях применяют модификации трех основных методов.

Метод Лауэ. Узкий пучок рентгеновских лучей падает на монокристалл так, как показано на рис. 2.2. Немонохроматический пучок рентгеновских лучей или нейтронов от источника 1 через коллиматор 6 попадает на монокристаллический образец 2, размеры

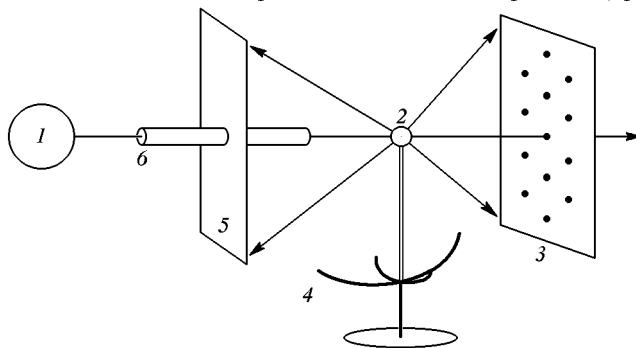


Рис. 2.2. К объяснению метода Лауэ

которого могут не превышать 1 мм. Излучение в этом пучке обладает широким диапазоном длин волн, и для той или иной длины волны, удовлетворяющей условию (2.11), возникает дифракционный рефлекс. По сути, кристалл производит отбор дискретного набора дифракционных отражений. На рис. 2.2 показаны два положения 3 и 5 плоской фотопластинки или фотопленки для прямой и обратной съемки набора дифракционных «пятен», распре-

деление которых характеризует структуру и ориентацию кристалла. Получаемая дифракционная картина соответствует симметрии кристалла: если кристалл, например, обладающий осью симметрии 4-го порядка, ориентирован так, что эта ось параллельна падающему пучку, то лауэграмма также будет обладать осью симметрии 4-го порядка.

Если структура кристалла заранее неизвестна, набор дифракционных пятен с трудом поддается расшифровке, поскольку при дифракции от одной и той же серии параллельных плоскостей в одну и ту же точку фотопластинки могут отразиться несколько волн разной длины, которым соответствуют различные порядки дифракционных максимумов. Поэтому метод Лауэ редко используют для исследования новых структур. Он находит применение, главным образом, для быстрого определения симметрии или для ориентации кристалла известной структуры. В последнем случае положение образца в пространстве можно менять с помощью трехосного гониометра 4.

Исторически первым кристаллом, который изучал М. Лауэ с помощью рентгеновской дифракции, был медный купорос. Однако именно в силу сложности его кристаллической структуры не была

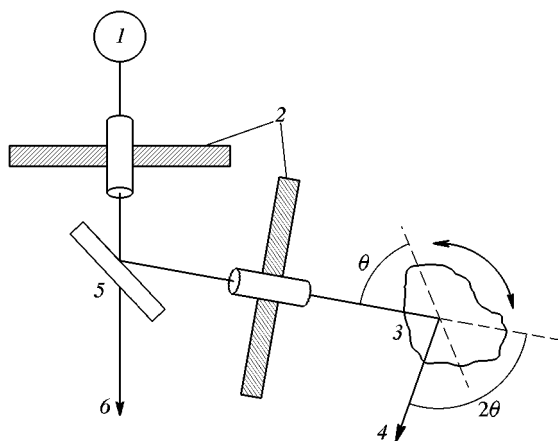


Рис. 2.3. Схема метода вращения кристалла: 1 — источник излучения; 2 — коллиматоры; 3 — образец; 4 — дифрагированный пучок в направлении к фотопластинке или счетчику; 5 — кристалл-монокроматор; 6 — неотклоненный пучок

расшифрована. И только после исследований и определения относительно простых — кубических щелочно-галогидных кристаллов началось широкое изучение более сложных веществ, совершенствование техники и методики расшифровки структур.

Метод Лауэ используют также для определения размеров искажений и дефектов, возникающих в кристалле при механической и термической обработке.

Метод вращения кристалла. В этом случае монокристалл вращается вокруг какой-либо оси в монохроматическом пучке рентгеновских лучей или нейтронов (рис. 2.3).

Монохроматизация падающего от источника 1 пучка производится кристаллом-монокроматором 5 или с помощью фильтров. Прошедший через коллиматоры 2 монохроматический пучок дифрагирует на определенной атомной плоскости монокристаллического образца 3 всякий раз, когда при вращении образца значение угла θ удовлетворяет условию (2.11). Серия дифракционных рефлексов регистрируется на фотопленке, свернутой в цилиндр. Все пятна от пучков, дифрагированных от плоскостей, параллельных вертикальной оси вращения, будут лежать в горизонтальной плоскости. Плоскости с другими ориентациями будут давать отражения, расположенные выше и ниже горизонтальной плоскости.

На практике используются несколько разновидностей этого метода. В *методе качаний* вместо вращения кристалла на 360° его заставляют качаться в ограниченном интервале углов. Ограниченность этого интервала понижает вероятность наложения отражений различного порядка. В *методах Вейсенберга* и *прецессии* синхронно с качающимся кристаллом происходит перемещение пленки.

В современных методах применяют дифрактометры, в которых для регистрации дифрагированных пучков используют сцинтилляционные или ионизационные счетчики (счетчики Гейгера–Мюллера). С помощью этого возможна автоматизация эксперимента, так как сложные структуры могут давать большое — порядка 10000 — число отражений. К настоящему времени расшифрованы многие тысячи монокристаллических структур как неорганического, так и органического состава.

Метод порошка (метод Дебая–Шеррера). В этом методе (рис. 2.4) пучок монохроматического излучения 1 падает на заключенный в тонкостенную капиллярную трубку образец 2 в виде

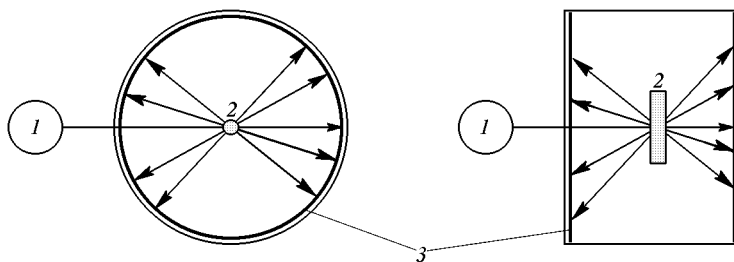


Рис. 2.4. Схема метода порошка

мелкого порошка или мелкозернистого поликристаллического материала со случайной ориентацией кристаллитов. Кристаллиты

должны иметь линейные размеры не более 0,01 мм, иначе набор ориентаций неэквивалентных кристаллографических плоскостей будет недостаточным.

Дифрагированные пучки, которые для того или иного кристаллита удовлетворяют условию (2.11), выходят из образца по направлениям вдоль образующих концентрических конусов, ось которых совпадает с направлением падающего пучка. При этом на плоской фотопленке, помещенной в плоскости, перпендикулярной к падающему пучку, регистрируется серия концентрических окружностей. Обычно, однако, используют цилиндрические камеры, в которых фотопленка $\mathcal{Z}$ располагается в виде цилиндра. Этот метод также

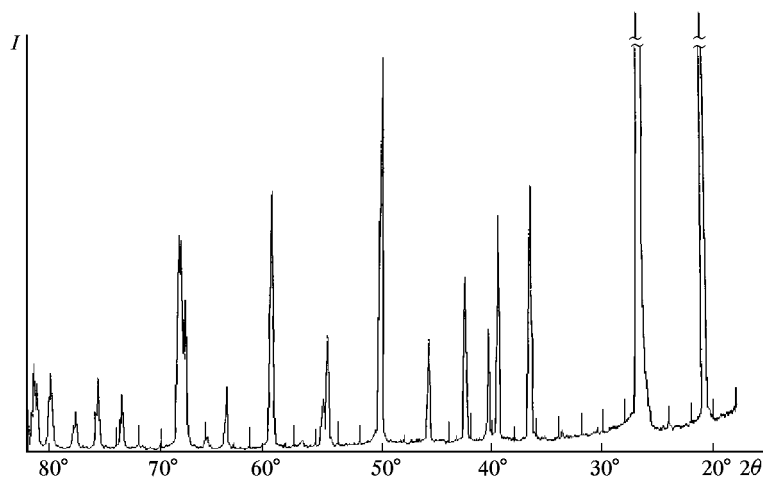


Рис. 2.5. Дебаеграмма тригонального кристалла кварца SiO_2 , полученная с помощью дифрактометра. Короткие вертикальные линии — метки прибора

может быть реализован на основе дифрактометра со сцинтилляционным или ионизационным счетчиком, и дебаеграмма представляется на диаграммной ленте. Пример дебаеграммы кристалла α -кварца SiO_2 приводится на рис. 2.5.

Расположение и интенсивность линий дебаеграммы строго индивидуальны для той или иной кристаллической фазы данного вещества. Любое изменение кристаллической структуры, например, в результате фазового перехода, меняет дебаеграмму. Наличие дефектов уширяет линии. Часто метод Дебая—Шеррера применяют для анализа фазового состава твердых тел, которые могут содержать два и более различных вещества в кристаллической фазе. В таких случаях дебаеграмма серьезно усложняется, поскольку пики могут накладываться друг на друга. Тем не менее, рентгеновский фазовый анализ (РФА) является неременным атрибутом исследовательской кристаллографической лаборатории. Ана-

лизируют поликристаллические вещества и горные породы, состав шихты в черной и цветной металлургии и др. Для расшифровки данных РФА применяют базы данных, основанные, например, на картотеке ASTM, где собраны сведения — эталоны дебаеграмм известных неорганических веществ.

2.4. Условие дифракции и обратная решетка. Уравнения Лауэ

Из вида экспериментально наблюдаемых картин дифракции ясно, что каждое из семейств параллельных атомных плоскостей в результате дифракционного отражения дает точку на фотопластинке. Покажем, как дифракционная картина взаимосвязана с обратной решеткой кристалла. Пусть вектор $\mathbf{k} = (2\pi/\lambda)\mathbf{m}$ — волновой вектор падающей волны ($\mathbf{m}$ — единичный вектор волновой нормали плоской электромагнитной волны). При упругом рассеянии энергия кванта рентгеновского излучения не меняется:

$$\hbar\omega = \hbar\omega', \quad (2.13)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ и $\omega' = 2\pi\nu'$ — циклические частоты электромагнитной волны до и после рассеяния. Поскольку дисперсионные соотношения для электромагнитной волны имеют вид:

$$\omega = ck, \quad \omega' = ck', \quad (2.14)$$

где c — скорость электромагнитной волны, то длина волнового вектора не изменится, и в результате для волнового вектора рассеянной волны выполняется:

$$|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.15)$$

Из векторного треугольника на картине дифракционного рассеяния (рис. 2.6) видно, что вектор $\Delta\mathbf{k}$ перпендикулярен плоскостям (hkl) , т. е. имеет то же направление, что и единичный вектор нормали к плоскости $\mathbf{n}$. В соответствии с (1.24), вектор $\mathbf{n}$ является вектором обратной решетки, и мы можем записать:

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{k} &= \mathbf{k}' - \mathbf{k} = 2 \sin \theta |\mathbf{k}| \mathbf{n} = 2\pi \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right) \mathbf{n} = \\ &= 2\pi \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda |\mathbf{G}_{hkl}|} \right) \mathbf{G}_{hkl}^* = \left(\frac{2d_{hkl} \sin \theta}{\lambda} \right) \mathbf{G}_{hkl}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

В (2.16) приняты обозначения векторов обратной решетки, перпендикулярных к плоскости с индексами (hkl) :

$$2\pi \mathbf{G}_{hkl}^* = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 = \mathbf{G}_{hkl}. \quad (2.17)$$

В (2.17) определение векторов обратной решетки соответствует формулам (1.36) и (1.35). Если λ , θ и d_{hkl} таковы, что выполняется условие Брэгга–Вульфа (2.11), то (2.16) можно записать так:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}. \quad (2.18)$$

Таким образом, множество точек, образованных вектором $\mathbf{G}_{hkl}$, соответствует распределению пятен в дифракционном эксперименте

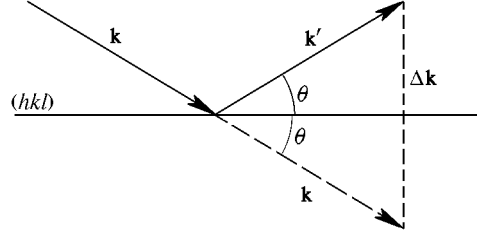


Рис. 2.6. Изменение волнового вектора при зеркальном отражении

Лауэ. Расстояния между этими точками обратно пропорциональны расстояниям между плоскостями в реальной (прямой) решетке.

Из (2.18) и (2.16) понятно, что соотношение между начальным и конечным волновыми векторами волны, испытавшей дифракцию согласно условию (2.11), следует представить в виде

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}. \quad (2.19)$$

Возводя обе части (2.19) в квадрат, получим:

$$(\mathbf{G})_{hkl}^2 + 2(\mathbf{k}, \mathbf{G}_{hkl}) = 0. \quad (2.20)$$

Соотношение (2.20) — иная форма записи условия дифракции Брэгга–Вульфа.

Наглядной интерпретацией картины дифракции в обратном пространстве является *построение Эвальда* (рис. 2.7).

Точки в правой части рис. 2.7 — это узлы обратной решетки кристалла. Направление вектора $\mathbf{k}$ совпадает с направлением падающего на кристалл рентгеновского луча (пучка нейтронов). Вектор $\mathbf{k}$ заканчивается на произвольном узле обратной решетки. На рис. 2.7 показана сфера радиуса $k = 2\pi/\lambda$ с центром в начале вектора $\mathbf{k}$. Дифрагированный луч образуется, если эта сфера пересекает какой-либо другой узел обратной решетки и $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$.

Ясно, что эти два узла связаны между собой вектором обратной решетки. Дифрагированный луч будет, согласно (2.19), распро-

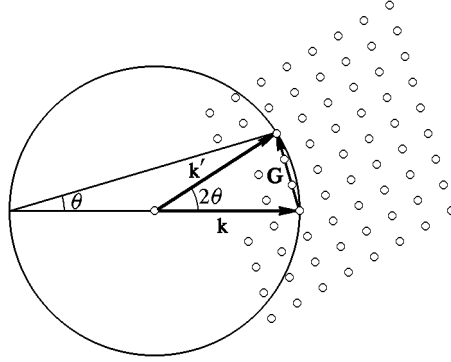


Рис. 2.7. Построение Эвальда

страняться в направлении вектора $\mathbf{k}'$. Построение Эвальда широко используется в рентгеноструктурном анализе и в нейтроновских дифракционных исследованиях.

Из определений векторов обратной решетки (1.34) следуют соотношения:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) &= (\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2) = (\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3) = 2\pi, \\ (\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_2) &= (\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_3) = (\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_3) = (\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_1) = (\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_2) = 0. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Поскольку волновой вектор при дифракции на семействе параллельных плоскостей (hkl) изменяется на величину $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$, то, пользуясь (2.21), получим:

$$(\mathbf{a}_1, \Delta\mathbf{k}) = 2\pi h, \quad (\mathbf{a}_2, \Delta\mathbf{k}) = 2\pi k, \quad (\mathbf{a}_3, \Delta\mathbf{k}) = 2\pi l. \quad (2.22)$$

Соотношения (2.22), связывающие между собой вектор $\Delta\mathbf{k}$, тройку индексов hkl и базисные векторы прямой решетки, называются *уравнениями дифракции Лауэ*.

2.5. Амплитуда рассеянной (дифрагированной) волны рентгеновского излучения. Законы погасания

Чтобы определить интенсивность излучения, дифрагированного пространственным распределением электронов внутри каждой элементарной ячейки, следует найти направления распространения и амплитуды волн, выходящих из кристалла, относительно заданного направления распространения и амплитуды падающей волны. Пусть имеется два рассеивающих центра O и O' (рис. 2.8), и положение точки рассеяния (узла решетки) задается вектором с целочисленными компонентами:

$$\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + p\mathbf{a}_3, \quad (2.23)$$

где m, n, p — целые числа в пределах от 0 до M . В этом случае кристалл содержит M^3 ячеек. Выберем начало координат ($\mathbf{r} = 0$)

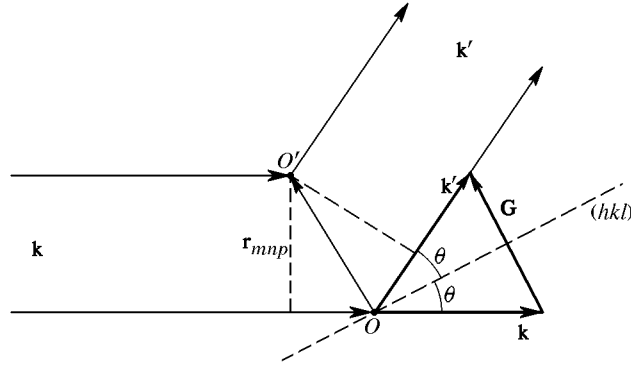


Рис. 2.8. Рассеяние на двух точечных центрах

на одном из центров рассеяния. Падая на них, начальная плоская волна возбуждает эти центры, и каждый становится источником вторичной сферической волны. Начальная волна приходит в оба центра с различной фазой, поэтому различную начальную фазу будут иметь и рассеянные волны.

Найдем разность фаз между волнами, рассеянными из центров O и O' :

$$\Delta\varphi = \mathbf{k}'\mathbf{r}_{mnp} - \mathbf{k}\mathbf{r}_{mnp} = (\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}_{mnp} = \mathbf{G}\mathbf{r}_{mnp}. \quad (2.24)$$

Тогда, если начальная волна имела единичную амплитуду ($A = 1$), то рассеивающий центр в положении O' даст волну:

$$f \exp(i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}_{mnp}) = f \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}_{mnp}). \quad (2.25)$$

Коэффициент f называется *рассеивающей способностью центра*. Если объект, на который падает начальная волна, состоит из расположенных в точках $\mathbf{r}_{mnp}$ рассеивающих центров с рассеивающей способностью f_{mnp} , то амплитуда результирующей волны будет иметь вид:

$$F = \sum_{mnp} f_{mnp} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}_{mnp}). \quad (2.26)$$

Величина F носит название *амплитуды рассеяния* данного объекта. Формула (2.26) имеет универсальный характер. Для рентгеновских лучей физическими точками, рассеивающими их, являются электроны. Если принять рассеивающую способность одного электрона равной единице, то относительная амплитуда рассеяния, выраженная в этих «электронных» единицах, имеет более

простой вид:

$$F = \sum_{mnp} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}_{mnp}) = \sum_{mnp} \exp(i\Delta\mathbf{k}(m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + p\mathbf{a}_3)). \quad (2.27)$$

Если $\Delta\mathbf{k}$ удовлетворяет уравнениям дифракции Лауэ (2.22), то, подставляя (2.22) в (2.27), получим:

$$F = \sum_{mnp} \exp(2\pi i(mh + nk + pl)), \quad (2.28)$$

где сумма $(mh + nk + pl)$ принимает только целые значения. Наиболее типичным случаем рассеяния является рассеяние на электронах, распределенных с определенной средней во времени плотностью в пространстве кристалла. Определим электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$ с помощью соотношения:

$$n_e(\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) dV, \quad (2.29)$$

где $n_e(\mathbf{r})$ — среднее число электронов в элементе объема ΔV в окрестности точки $\mathbf{r}$.

Отметим, что одна из основных характеристик объекта (в данном случае электрона) в квантовой механике — волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ — связана с электронной плотностью соотношением

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (2.30)$$

Рассматривая рассеяние на непрерывной функции — электронной плотности, для отыскания амплитуды рассеяния F необходимо от суммирования по дискретным точкам (2.27) перейти к интегрированию:

$$\begin{aligned} F(\Delta\mathbf{k}) &= \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{r}\Delta\mathbf{k}) dV = \\ &= \int_x \int_y \int_z \rho(x, y, z) \exp(ik_x x + ik_y y + ik_z z) dx dy dz, \end{aligned} \quad (2.31)$$

где x, y, z — координаты точки (в прямом пространстве), k_x, k_y, k_z — координаты вектора рассеяния $\mathbf{k}$ (в обратном пространстве).

Распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в объекте определяется распределением $\rho_j(\mathbf{r})$ электронов в атомах и взаимным расположением атомов в элементарной ячейке. Пики функции $\rho(\mathbf{r})$ соответствуют центрам атомов, малые значения — распределению

внешних электронов, участвующих в химической связи между атомами. Допустим, что каждая ячейка состоит из s атомов, и положение центра j -го атома определяется вектором

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3, \quad (2.32)$$

который проведен из узла решетки $[[mnp]]$: $\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + p\mathbf{a}_3$ (рис. 2.9). Этот узел жестко связан с рассматриваемой

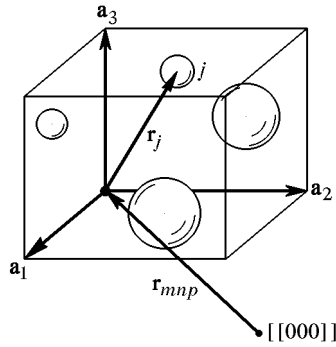


Рис. 2.9. Положение j -го атома в ячейке mnp

ячейкой, которую обозначим символом mnp . Начало координат выберем в узле $\mathbf{r}_{000} = 0$. Относительно этого начала координат положение j -го атома в ячейке mnp определяется вектором $\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp}$. Как известно, электроны в атоме не концентрируются вблизи ядра, а располагаются в его окрестности. Так, функция

$$\rho_j = \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}) \quad (2.33)$$

определяет концентрацию электронов в точке $\mathbf{r}$ вблизи j -го атома в ячейке mnp . Распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ кристалла можно описать как суперпозицию электронных плотностей (2.33) отдельных атомов. Полную электронную плотность кристалла записывают в виде суммы:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{mnp} \sum_{j=1}^s \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}), \quad (2.34)$$

где первое суммирование проводят по всем атомам базиса ($j = 1, \dots, s$), а второе — по всем узлам решетки, число которых равно M^3 . В представлении (2.34) пренебрегают тонкими эффектами перераспределения $\rho_j(\mathbf{r})$ во внешних валентных оболочках атомов при образовании химической связи. Функция электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ всюду положительна (неотрицательна).

В соответствии с (2.31) общую амплитуду рассеяния в кристалле для вектора рассеяния $\Delta \mathbf{k}$ можно записать так:

$$\begin{aligned} F(\Delta \mathbf{k}) &= \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{r} \Delta \mathbf{k}) dV = \\ &= \sum_{mnp} \sum_j \int_V \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}) \exp(i(\mathbf{r}, \Delta \mathbf{k})) dV. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Преобразуем интеграл в (2.35) следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \int_V \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}) \exp(i(\mathbf{r}, \Delta\mathbf{k})) dV &= \\
 &= \int_V \rho_j(\mathbf{r}') \exp(i(\mathbf{r}', \Delta\mathbf{k})) \exp(i(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp}, \Delta\mathbf{k})) dV = \\
 &= f_j \exp(i(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp}, \Delta\mathbf{k})), \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

где сделана подстановка $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}$ и введена величина

$$f_j = \int_V \rho_j(\mathbf{r}') \exp(i(\mathbf{r}', \Delta\mathbf{k})) dV \quad (2.37)$$

— *атомный фактор рассеяния*, т.е. f_j — мера рассеивающей способности j -го атома.

Соотношение (2.35) с учетом (2.36) можно сейчас записать в виде

$$\begin{aligned}
 F(\Delta\mathbf{k}) &= \sum_{mnp} \sum_j f_j \exp(i(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp}, \Delta\mathbf{k})) = \\
 &= \left(\sum_{mnp} \exp(i(\mathbf{r}_{mnp}, \Delta\mathbf{k})) \right) \left(\sum_j f_j \exp(i(\mathbf{r}_j, \Delta\mathbf{k})) \right). \quad (2.38)
 \end{aligned}$$

Сумма

$$\begin{aligned}
 \sum_{mnp} \exp(i(\mathbf{r}_{mnp}, \Delta\mathbf{k})) &= \sum_{mnp} \exp(i(m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + p\mathbf{a}_3), \Delta\mathbf{k}) = \\
 &= \sum_{mnp} \exp(2\pi i(mh + nk + pl)) = M^3, \quad (2.39)
 \end{aligned}$$

поскольку вектор рассеяния $\Delta\mathbf{k}$ должен удовлетворять условиям Лауэ (2.22). Тогда существенным членом в (2.38) будет второй член в круглых скобках — *структурный фактор базиса*:

$$\Phi(\mathbf{G}_{hkl}) = \sum_j f_j \exp(i(\mathbf{r}_j, \mathbf{G}_{hkl})), \quad (2.40)$$

где учтено, что $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$. Принимая во внимание, что вектор обратной решетки $\mathbf{G}_{hkl}$ определен соотношением (2.17), а радиус-вектор атомов базиса $\mathbf{r}_j$ — соотношением (2.32), структурный фактор базиса для некоторого набора параллельных плоскостей (hkl)

будет иметь вид

$$\Phi(hkl) = \sum_j f_j \exp(2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)). \quad (2.41)$$

Структурный фактор может быть комплексным числом. Важны нулевые значения $\Phi(hkl)$. Отсутствие отражения для определенных значений индексов h, k, l называется *законом погасания*. В этих случаях интенсивность отражения, разрешенного пространственной решеткой, равна нулю. Структурный фактор базиса может уничтожать некоторые отражения, разрешенные пространственной решеткой, и эти недостающие отражения помогают в определении структуры.

Найдем, например, $\Phi(hkl)$ для ОЦК решетки. Базис ОЦК решетки состоит из двух одинаковых атомов с координатами $[[000]]$ и $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, т. е. для одного из атомов $x_1 = y_1 = z_1 = 0$, а для другого $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$. Тогда (2.41) принимает вид

$$\Phi(hkl) = f \{1 + \exp(\pi i(h + k + l))\}, \quad (2.42)$$

где f — рассеивающая способность отдельного атома. Величина $\Phi(hkl)$ равна нулю в тех случаях, когда значение экспоненты равно -1 , т. е. если ее показатель — нечетное число, умноженное на $i\pi$. В итоге получаем:

$\Phi(hkl) = 0$, если $h + k + l =$ нечетное целое число;

$\Phi(hkl) = 2f$, если $h + k + l =$ четное целое число.

В дифракционной картине металлического натрия, имеющего ОЦК решетку, отсутствуют отражения, обусловленные плоскостями (100), (300), (111), (122), ..., однако отражения, связанные с плоскостями (200), (110), (222), ..., будут существовать.

Каков физический смысл отсутствия в дифракционной картине ОЦК решетки, например, рефлекса (100)? Этот рефлекс появляется тогда, когда лучи, отраженные от плоскостей, ограничиваю-

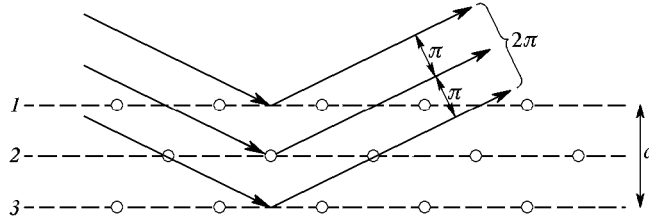


Рис. 2.10. Схема отсутствия отражения (100) для ОЦК решетки

щих элементарную кубическую ячейку (плоскости 1 и 3 на рис. 2.10), складываются в фазе 2π . В ОЦК решетке имеется дополнительная промежуточная атомная плоскость, обозначенная

цифрой 2 на рис. 2.10, которая обладает такой же рассеивающей способностью, что и плоскости 1 и 3. Но, так как эта плоскость расположена посередине между ними и сдвинута относительно них, отраженный от нее луч сдвинут по фазе относительно рефлекса от первой плоскости, вследствие чего отражения 1 и 2 взаимно погашаются.

Для других типов решеток Бравэ существуют иные законы погашения.

Задачи

2.1. Для кубического кристалла показать, что из условий Лауэ следует закон дифракции Брэгга–Вульфа.

2.2. Отражение первого порядка рентгеновских лучей в кубическом кристалле имеет длину волны $2,10 \text{ \AA}$. Найти параметр ячейки, если угол скольжения равен $10^\circ 5'$.

2.3. Рассчитать постоянную Авогадро по результатам исследований дифракции рентгеновских лучей в плоскости (111) алюминия: $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$, $\theta = 19,2^\circ$. Плотность $\rho = 2699 \text{ кг/м}^3$, атомная масса 26,98. Алюминий имеет ГЦК структуру.

2.4. На дебаеграмме кубического кристалла получены линии под углами Брэгга: $12^\circ 18'$; $14^\circ 6'$; $20^\circ 12'$; 24° ; $25^\circ 6'$; $29^\circ 18'$; $32^\circ 12'$; $33^\circ 6'$. Проиндексировать эти линии, определить тип решетки и длину ребра элементарной ячейки. Плотность вещества $\rho = 8310 \text{ кг/м}^3$, молекулярная масса — 312 а.е.м., $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$.

2.5. Найти наименьшее межатомное расстояние в гранецентрированном кубическом кристалле, если дифракция рентгеновского излучения, распространяющегося вдоль $[100]$, происходит в направлении $[122]$. Частота излучения ν .

2.6. Найти атомный фактор f для однородного распределения Z электронов внутри сферы радиуса R .

2.7. Найти структурный фактор базиса кристаллической структуры алмаза.

Глава 3

ТИПЫ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Рассмотрим силы, которые удерживают вместе атомы в кристалле. Связь между атомами обеспечивается электростатическими силами и силами, имеющими квантово-механическую природу. Происхождение последних — принцип запрета Паули. При действии только электростатических сил, согласно *теореме Ирншоу*, *устойчивая статическая конфигурация электрических зарядов невозможна*.

Для существования стабильных связей между атомами в кристалле необходимо, чтобы полная энергия кристалла — кинетическая плюс потенциальная — была меньше полной энергии такого же количества свободных атомов, удаленных друг от друга на бесконечные расстояния:

$$W_{\text{кр}} = W_{\text{кин}} + W_{\text{пот}} < \sum W_{\text{ат}}. \quad (3.1)$$

Разность этих двух энергий называется *энергией химической связи* (*энергией связи*):

$$W_{\text{связ}} = \sum W_{\text{ат}} - W_{\text{кр}}. \quad (3.2)$$

Величина этой энергии варьируется от 0,1 эВ/атом в кристаллах благородных газов до 7 эВ/атом и более в некоторых ковалентных и ионных соединениях, а также в некоторых металлах.

3.1. Кристаллы инертных газов

При низких температурах большинство благородных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) кристаллизуются в структуру ГЦК решетки. Это диэлектрические кристаллы с низкими температурами плавления и низкими энергиями связи. Электронные оболочки атомов полностью заполнены, распределение электронного заряда в свободном атоме сферически симметрично. Следовательно, должен существовать какой-то механизм взаимодействия между нейтральными атомами, приводящий к образованию таких кристаллов. Такие взаимодействия связываются с именем Ван-дер-Ваальса, который впервые ввел их для описания свойств реальных газов. Природа этой универсальной силы была объяснена в 1930 г. Лондоном.

Рассмотрим два одинаковых атома инертного газа, расположенных друг от друга на расстоянии r . Если бы среднее положение ядра атома всегда совпадало с центром сферического электронного облака, окружающего ядро, то взаимодействие между атомами равнялось бы нулю. Однако это противоречит эксперименту. Электроны в атоме постоянно движутся относительно ядер, даже находясь в наинизшем энергетическом состоянии. В результате этого движения мгновенное положение центра электронного облака может не совпадать с ядром атома в точности. В такие моменты у атома появляется отличный от нуля электрический дипольный

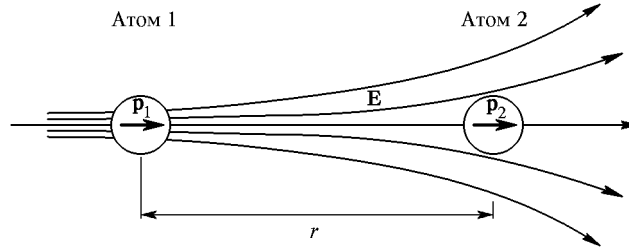


Рис. 3.1. Схема происхождения сил Ван-дер-Ваальса-Лондона

момент (усредненный по времени суммарный дипольный момент атома равен нулю). Мгновенный дипольный момент атома величиной p_1 (рис. 3.1) создает в центре второго атома электрическое поле

$$E = \frac{2p_1}{r^3}. \quad (3.3)$$

Это поле, в свою очередь, наводит мгновенный дипольный момент у второго атома:

$$p_2 = \alpha E = \frac{2\alpha p_1}{r^3}. \quad (3.4)$$

Здесь α — так называемая *электронная поляризуемость*, т. е. дипольный момент атома, создаваемый единичным электрическим полем. Из электростатики известно выражение для энергии взаимодействия двух дипольных моментов $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$, находящихся на расстоянии $\mathbf{r}$ друг от друга:

$$U(r) = \frac{(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{r^3} - \frac{3(\mathbf{p}_1, \mathbf{r})(\mathbf{p}_2, \mathbf{r})}{r^5}. \quad (3.5)$$

Так как дипольные моменты $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ параллельны, то потенциальную энергию в этом случае можно записать так:

$$U(r) \approx -\frac{2p_1 p_2}{r^3} = -\frac{4\alpha p_1^2}{r^6}. \quad (3.6)$$

Знак «минус» соответствует энергии притяжения. Оценим коэффициент, входящий в числитель правой части выражения (3.6). Как будет показано в гл. 7, электронная поляризуемость атома (или иона) имеет порядок $(r_0)^3$, где r_0 — атомный радиус. Дипольный момент имеет размерность [заряд]×[длина] и величину порядка er_0 . Тогда для оценки имеем:

$$U(r) \approx -\frac{4e^2 r_0^5}{r^6} \approx -6 \cdot 10^{-59} \text{ эВ}. \quad (3.7)$$

Запишем (3.7) так:

$$U(r) = -\frac{C}{r^6}. \quad (3.8)$$

Соотношение (3.8) выражает энергию *взаимодействия Ван-дер-Ваальса*. Этим взаимодействием обусловлено притяжение между атомами в кристаллах инертных газов, а также во многих молекулярных кристаллах органических веществ. Сделаем оценки для криптона: при $r = 4 \text{ \AA}$ и $C \approx 6 \cdot 10^{-59} \text{ эВ} \cdot \text{м}^6$ энергия кристалла $U \approx 0,015 \text{ эВ}$, или в температурных единицах $U/k_B \approx 170 \text{ К}$, что близко к значению температуры плавления криптона $T_{\text{пл}} = 117 \text{ К}$.

Как уже упоминалось, электростатические силы не обеспечивают устойчивости кристалла. Рассмотрим силы неэлектростатической природы, приводящие к стабилизации твердого тела. Это квантово-механические эффекты. Основной вклад в отталкивание обусловлен перекрытием электронных облаков атомов, расположенных на близких расстояниях друг от друга. На достаточно близких расстояниях энергия взаимодействия в результате перекрытия электронных облаков атомов является энергией отталкивания, главным образом, в результате действия принципа Паули.

Наиболее простая формулировка принципа Паули состоит в том, что *два электрона в одной области пространства не могут находиться в одинаковых квантовых состояниях, т. е. обладать одинаковым набором квантовых чисел*.

Принцип Паули не допускает многократной занятости данного квантового состояния, и электронные облака двух близко расположенных атомов могут перекрываться только в том случае, если этот процесс сопровождается переходом некоторых электронов в свободные квантовые состояния с более высокой энергией. Тогда процесс перекрытия электронных облаков увеличивает полную энергию системы, или, иначе говоря, приводит к появлению сил отталкивания.

Экспериментальные данные для инертных газов могут быть хорошо аппроксимированы эмпирической формулой для потенциальной энергии отталкивания в виде B/r^{12} , где B — некоторая положительная константа. Выражение для полной потенциальной

энергии взаимодействия двух одинаковых атомов инертных газов, находящихся на расстоянии r , записывают в виде

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (3.9)$$

где ε и σ — новые константы, связанные с B и C : $4\varepsilon\sigma^6 \equiv C$, $4\varepsilon\sigma^{12} \equiv B$. Соотношение (3.9) известно как *потенциал Ленард-Джонса*, или «потенциал 6–12».

Полная энергия кристалла, состоящего из N атомов, имеет вид

$$U_{\text{пол}} = \frac{1}{2} N 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} \sum_j \sum_j \frac{1}{(p_{ij})^{12}} - \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \sum_i \sum_j \frac{1}{(p_{ij})^6} \right), \quad (3.10)$$

где r_0 — расстояние между ближайшими атомами, $p_{ij}r_0$ — расстояние между i -м и j -м атомами. Множитель $1/2$ появился вследствие того, что при суммировании каждое парное взаимодействие должно учитываться только один раз. Поскольку кристаллы благородных газов имеют ГЦК решетку, каждый атом окружен 12-ю ближайшими соседями. Решеточные суммы для такой структуры имеют значения

$$\sum_i \sum_j \frac{1}{(p_{ij})^6} \approx 14,45; \quad \sum_i \sum_j \frac{1}{(p_{ij})^{12}} \approx 12,13, \quad (3.11)$$

где вклад от ближайших соседей составляет величину, равную 12; от следующих координационных сфер возникают добавки к этому

Таблица 3.1. Экспериментальные значения отношения в кристаллах благородных газов

Кристалл	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{r_0}{\sigma}$	1,14	1,11	1,10	1,09

числу. Равновесное расстояние r_0 находится из условия минимума полной энергии:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dU_{\text{пол}}}{dr} \right)_{r=r_0} &= \\ &= 2N\varepsilon \left(-12 \cdot 12,13 \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} \right) + 6 \cdot 14,45 \left(\frac{\sigma^6}{r^7} \right) \right) \Big|_{r=r_0} = 0, \end{aligned} \quad (3.12)$$

откуда следует, что $(r_0/\sigma) \approx 1,09$ для всех кристаллов благородных газов. Экспериментально определенные значения этого отношения приводятся в табл. 3.1.

Согласие расчетного и экспериментальных значений этого отношения — удивительно хорошее.

3.2. Ионные кристаллы

Ионные кристаллы состоят из положительных и отрицательных ионов. Эти ионы образуют кристаллическую решетку за счет того, что кулоновское притяжение разноименно заряженных ионов сильнее, чем кулоновское отталкивание одноименных ионов. Электронные оболочки всех ионов простого ионного кристалла соответствуют электронным оболочкам, характерным для инертных газов. Например, нейтральные атомы лития и фтора имеют электронные термы: $\text{Li} — 1s^2 2s$, $\text{F} — 1s^2 2s^2 2p^5$, в то же время в кристалле фтористого лития однократно заряженные ионы имеют электронные конфигурации, характерные соответственно для атомов гелия и неона: $\text{Li}^+ — 1s^2$, $\text{F}^- — 1s^2 2s^2 2p^6$. Атомы инертных газов имеют замкнутые электронные оболочки и распределение заряда в них сферически симметрично. Поэтому можно ожидать, что и распределение заряда каждого иона в ионном кристалле будет приближенно сферически симметричным. В этом состоит обоснование модели жестких шаров при изучении ионных кристаллов.

При сближении ионов на некоторое предельно допустимое расстояние начинают перекрываться электронные облака, и возникающее отталкивание, также, как и в случае с кристаллами инертных газов, может быть описано с помощью вклада $\sim 1/r^n$ ($n \approx 9-10$) либо с помощью экспоненциальной формулы для потенциала отталкивания:

$$U_{\text{от}}(r) = \lambda \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \quad (3.13)$$

где λ и ρ — константы, определяемые эмпирическим путем.

Перечислим вклады в потенциальную энергию ионного кристалла по мере их значимости:

- кулоновское притяжение ионов разного знака;
- кулоновское отталкивание ионов одного знака;
- квантово-механическое отталкивание при перекрытии электронных облаков;
- ван-дер-ваальсово притяжение между ионами.

Основной вклад в энергию связи ионных кристаллов дает электростатическая энергия (первых две строки в списке), наименьший ($\sim 1-2\%$) — притяжение Ван-дер-Ваальса. Если обозначить энергию взаимодействия между ионами i и j через U_{ij} , то полная

энергия иона i , учитывающая все его взаимодействия, будет равна

$$U_i = \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} U_{ij}, \quad (3.14)$$

где суммирование ведется по всем индексам j за исключением случая $i = j$. Представим U_{ij} в виде суммы потенциалов отталкивания и притяжения:

$$U_{ij} = \frac{b}{r_{ij}^n} \pm \frac{q^2}{r_{ij}}, \quad (3.15)$$

где знак «плюс» берется в случае одинаковых, а «минус» — в случае разноименных зарядов. Полную энергию решетки ионного кристалла, состоящего из N молекул ($2N$ ионов), можно записать в виде

$$U_{\text{полн}} = NU_i. \quad (3.16)$$

При расчете полной энергии каждую взаимодействующую пару ионов нужно считать только один раз. Соотношение (3.16) как раз и задает энергию, необходимую для разделения кристалла на ионы и удаления их друг от друга на бесконечно большие расстояния. Для расчета удобно ввести величины $r_{ij} = p_{ij}r$, где r — расстояние между соседними (разноименными) ионами в кристалле. Таким образом,

$$U_{\text{полн}} = NU_i = N \left(\frac{D}{r^n} - \frac{\alpha q^2}{r} \right), \quad (3.17)$$

где α (постоянная Маделунга) и константа D определены так:

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}}, \quad (3.18)$$

$$D = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}^n}. \quad (3.19)$$

Суммы (3.18) и (3.19) должны учитывать вклад всей решетки. Знак «плюс» соответствует притяжению разноименных ионов, знак «минус» — отталкиванию одноименно заряженных ионов.

Константу D в (3.19) можно не вычислять, а исключить из расчета следующим образом. В равновесном состоянии полная энергия кристалла должна быть минимальной. Отсюда следует:

$$\left(\frac{dU_{\text{полн}}}{dr} \right)_{r \rightarrow r_0} = 0 \quad (3.20)$$

и поэтому имеем:

$$N \left(\frac{dU_i}{dr} \right)_{r \rightarrow r_0} = - \frac{nND}{r_0^{n+1}} + \frac{N\alpha q^2}{r_0^2} = 0. \quad (3.21)$$

Из (3.21) можно определить равновесное расстояние r_0 , если известны параметры n и D , характеризующие отталкивание. Однако, зная r_0 , можно, напротив, исключить один из них — D :

$$D = \frac{\alpha q^2 r_0^{n-1}}{n} \quad (3.22)$$

и записать выражение для полной энергии кристалла (3.17) в виде

$$U_{\text{полн}} = - \frac{N\alpha q^2}{r} \left[1 - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n-1} \right], \quad (3.23)$$

которое для решетки в равновесном состоянии записывается так:

$$U(r_0)_{\text{полн}} = - \frac{N\alpha q^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (3.24)$$

Величина $(-N\alpha q^2/r_0)$ называется *энергией Маделунга*. Значение $1/n \approx 0,1$, так что полную энергию связи можно почти полностью отождествлять с кулоновской энергией. Малая величина отношения $1/n$ показывает, что силы отталкивания — очень короткодействующие и резко меняются с расстоянием.

Рассчитаем, например, величину постоянной Маделунга для бесконечной цепочки, состоящей из чередующихся ионов противоположного знака. Выберем отрицательный ион за исходный, а через r_0 обозначим расстояние между соседними ионами (рис. 3.2).

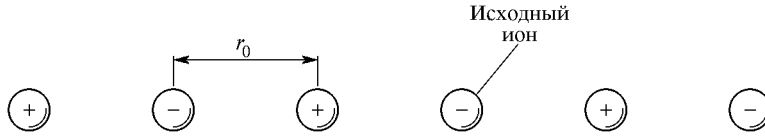


Рис. 3.2. Линейная цепочка, элементарные ячейки которой содержат ионы противоположного знака

Удобно представить постоянную Маделунга (3.18) в эквивалентной форме:

$$\frac{\alpha}{r_0} = \sum_{\substack{j, \\ i \neq j}} \frac{(\pm)}{r_j}, \quad (3.25)$$

где r_j — расстояние иона с номером j от исходного. Представим (3.25) в виде

$$\frac{\alpha}{r_0} = 2 \left[\frac{1}{r_0} - \frac{1}{2r_0} + \frac{1}{3r_0} - \frac{1}{4r_0} + \dots \right],$$

или

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right].$$

Множитель 2 появился потому, что на каждом данном расстоянии r_j имеются два иона одинакового знака — справа и слева. Суммирование ряда в (3.26) можно сделать, если воспользоваться формулой разложения в ряд:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad (3.27)$$

Следовательно, для одномерной цепочки постоянная Маделунга равна

$$\alpha = 2 \ln 2. \quad (3.28)$$

Для трехмерного кристалла ряд сходится условно, т. е. результат зависит от способа суммирования. Можно улучшить сходимость ряда, если выделить в решетке группы ионов так, чтобы группа была более или менее электронейтральной, причем при необходимости можно «делить» ион между различными группами и вводить в рассмотрение дробные доли зарядов (*метод ячеек Эвьена*). С физической точки зрения понятно, что потенциал электронейтральной группы ионов падает с расстоянием значительно быстрее, чем у какого-либо отдельно взятого иона.

В структуре типа NaCl (рис. 3.3) первый куб, заключающий в себе исходный отрицательный ион, имеет 6 положительных зарядов на гранях куба (с вкладом $+1/2$), 12 отрицательных на ребрах куба (с вкладом $-1/4$), 8 положительных зарядов в углах куба (с вкладом $+1/8$).

Вклад в α от первого куба можно записать в виде суммы:

$$\frac{6/2}{1} - \frac{12/4}{\sqrt{2}} + \frac{8/8}{\sqrt{3}} = 1,46.$$

Если включить в рассмотрение второй, больший куб, содержащий в себе исходный куб и те части зарядов, которые не вошли в исходный, то можно получить $\alpha = 1,75$. Это значение уже очень близко к точному значению $\alpha = 1,747565$ для решетки типа хлористого натрия. Поскольку кулоновский потенциал медленно спадает с расстоянием, то в сумму входят все члены, вплоть до $r \rightarrow \infty$. Рассмотренным способом решеточные суммы трехмерного кристалла

трудно вычислить с высокой точностью. Эвальдом был предложен способ точного вычисления решеточных сумм, который преиму-

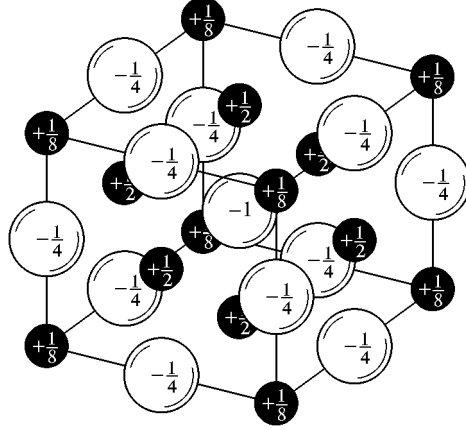


Рис. 3.3. Модель структуры типа NaCl к расчету постоянной Маделунга методом Эвьена

щественно и применяется для ионных кристаллов. Так, для структуры типа CsCl получено $\alpha = 1,762675$, для структуры типа ZnS (цинковая обманка) $\alpha = 1,6381$.

Чтобы оценить область отталкивания в ионных кристаллах, воспользуемся представлением об объемном модуле упругости кубических кристаллов, который можно определить так:

$$B = -V \frac{d^2 U}{dV^2}, \quad (3.29)$$

где V — объем кристалла. Объемный модуль упругости (3.29) является мерой жесткости кристалла при всестороннем сжатии. Для ГЦК структуры типа NaCl (рис. 3.3) объем, занимаемый N молекулами, равен

$$V = 2Nr^3. \quad (3.30)$$

Тогда можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{dU(r)}{dV} &= \frac{dU}{dr} \frac{dr}{dV}, \\ \frac{dr}{dV} &= \frac{1}{dV/dr} = \frac{1}{6Nr^2}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Из (3.31) легко получить явный вид второй производной:

$$\frac{dU^2(r)}{dV^2} = \frac{d^2 U}{dr^2} \left(\frac{dr}{dV} \right)^2 + \frac{dU}{dr} \frac{d^2 r}{dV^2}. \quad (3.32)$$

В состоянии равновесия (3.20) первая производная обращается в нуль, следовательно, учитывая (3.29), имеем:

$$B = V \frac{d^2 U}{dr^2} \left(\frac{1}{6Nr^2} \right)^2 = \frac{1}{18Nr} \frac{d^2 U}{dr^2}. \quad (3.33)$$

Используя (3.17), получим:

$$\frac{d^2 U}{dr^2} = N \left(\frac{2\alpha q^2}{r^3} - \frac{n(n+1)D}{r^{n+2}} \right). \quad (3.34)$$

Подставляя значение константы D (3.22) в (3.34) и полученное выражение в (3.33), для объемного модуля упругости имеем:

$$B = \frac{(n-1)\alpha q^2}{18r_0^4}. \quad (3.35)$$

Из (3.35) можно определить показатель степени n в потенциале отталкивания, используя экспериментальные значения r_0 и B . Например, для кристалла NaCl $B = 3,03 \cdot 10^{10} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, $r_0 = 2,81 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\alpha = 1,75$. Тогда из (3.35) имеем:

$$n = 1 + \frac{18r_0^4 B}{\alpha q^2} \approx 9,5. \quad (3.36)$$

Следовательно, благодаря большой степени n взаимодействие отталкивания будет короткодействующим. Используя (3.36) и выражение для полной энергии (3.24), можно вычислить энергию связи:

$$\frac{U_{\text{полн}}}{N} = -\frac{\alpha q^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \approx -7,26 \text{ эВ}, \quad (3.37)$$

что хорошо согласуется с опытным значением $-7,397 \text{ эВ}$ при 0 К . В табл. 3.2 приведены данные по вкладам в полную энергию некоторых ионных кристаллов, которые подтверждают, что рассмотренная нами простая модель ионного кристалла с достаточно хорошей точностью описывает энергию связи.

Таблица 3.2. Вклады в энергию ионных кристаллов, эВ/молекулу

Кристалл	Кулоновская энергия	Энергия отталкивания	Энергия ван-дер-ваальсова притяжения
LiF	-12,4	1,90	-0,056
LiCl	-9,7	1,16	-0,16
LiBr	-9,0	1,0	-0,14
LiI	-8,2	0,8	-0,16

3.3. Ковалентные кристаллы

Ковалентная связь, которую иногда называют *валентной* или *гомеополярной*, образуется за счет взаимодействия между двумя электронами в условиях, когда эти электроны обобществлены парой соседних атомов. Электроны в такой паре должны иметь противоположные направления спинов. В области между этими атомами возникает высокая плотность электронного заряда. Зависящая от взаимной ориентации спинов кулоновская энергия называется *обменной* энергией.

Ковалентная связь — сильная связь. Например, энергия связи между двумя атомами углерода в кристалле алмаза составляет величину 7,3эВ, что сравнимо с энергией связи в ионных кристаллах, хотя ковалентная связь образуется между нейтральными атомами.

Ковалентная связь является пространственно ориентированной. В кристаллах алмаза, кремния и германия со структурой алмаза каждый атом помещается в центре тетраэдра, образованного четырьмя ближайшими атомами. Углероду, кремнию и германию не хватает четырех электронов до заполнения их электронных оболочек, и поэтому атомы этих элементов могут притягиваться с взаимопроникновением электронных оболочек.

Для оценки энергии и силовых констант ковалентных связей достаточно хорошее приближение дают полученные полупирическим путем кривые потенциальной энергии $U(r)$, причем силы притяжения удовлетворительно описываются выражением вида ar^{-m} ($m = 4$). При уменьшении r и переходе через минимум кривой $U(r)$ резко возрастают короткодействующие силы отталкивания. Можно аппроксимировать отталкивание выражением вида br^{-n} ($n = 6-9$). Часто применяют экспоненциальный вид для функции отталкивания, аналогичный соотношению (3.13). Тогда для ковалентной связи энергия взаимодействия может быть представлена в виде

$$U(r) = -\frac{a}{r^m} + c \exp(-\alpha r), \quad m = 4. \quad (3.38)$$

Пользуясь условием равновесия решетки, аналогичным (3.21), можно исключить одну из констант — c — в соотношении (3.38), с учетом чего энергия ковалентного кристалла примет вид

$$U(r) = \frac{U(r_0)}{m - \alpha r} \left[\frac{\alpha r_0^{m+1}}{r^m} + m \exp \alpha(r - r_0) \right]. \quad (3.39)$$

К веществам с ковалентной связью относятся:

- 1) большинство органических соединений;
- 2) твердые и жидкие вещества, у которых связи образуются между парами атомов галогенов (а также между парами атомов водорода, азота и кислорода);

3) элементы VI группы (например, связи внутри спиральных цепочек Te), элементы V группы (например, мышьяк) и элементы IV группы (например, алмаз, кремний, германий, α -Sn);

4) соединения, подчиняющиеся правилу $8 - N$ (такие, например, как бинарные сплавы $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$), когда образующие их элементы расположены не слишком далеко друг от друга по горизонтали в таблице Менделеева.

Если кристаллы с ионными и ковалентными типами связей рассматривать как предельные случаи, то между ними имеется, видимо, непрерывный ряд кристаллов, обладающих промежуточными типами связей. Часто бывает важным оценить, в какой степени данная связь является ионной или ковалентной. Такую частично ионную (и) и частично ковалентную (к) связи в рамках метода валентных связей можно описать волновой функцией

$$\psi(r) = a_{\text{и}}\psi_{\text{и}} + a_{\text{к}}\psi_{\text{к}}, \quad (3.40)$$

тогда степень ионности ε можно определить так:

$$\varepsilon = \frac{a_{\text{и}}^2}{a_{\text{и}}^2 + a_{\text{к}}^2}. \quad (3.41)$$

Для оценки степени ионности Л. Полинг использовал понятие электроотрицательности элементов. Весьма успешная полуэмпирическая теория степени ионности-ковалентности в диэлектрическом кристалле была развита Дж. Филиппсом (табл. 3.3).

Таблица 3.3. Степень ионности связи в кристаллах бинарных соединений

Кристалл	Степень ионности	Кристалл	Степень ионности
C	0,00	InSb	0,32
Si	0,00	GaAs	0,32
SiC	0,18	GaSb	0,26
Ge	0,00	CuCl	0,75
ZnO	0,62	CuBr	0,74
ZnS	0,62	AgCl	0,86
ZnSe	0,63	AgBr	0,85
ZnTe	0,61	AgI	0,77
CdO	0,79	MgO	0,84
CdS	0,69	MgS	0,79
CdSe	0,70	MgSe	0,77
CdTe	0,67	LiF	0,92
InP	0,44	NaCl	0,94
InAs	0,35	RbF	0,96

Атомы с почти заполненными оболочками при образовании кристаллического состояния обнаруживают тенденцию к ионной связи, тогда как атомы III, IV, V групп Периодической системы в твердом теле взаимодействуют преимущественно за счет ковалентных связей.

3.4. Металлические кристаллы

Металлы характеризуются высокой электропроводностью, следовательно, значительная часть электронов должна быть свободной. Обычно на атом приходится 1–2 свободных электрона. Такие электроны называют также *электронами проводимости*.

Кристаллы щелочных металлов можно представить себе в виде правильно расположенных положительных ионов, погруженных в относительно однородную электронную «жидкость». Энергия связи кристаллов щелочных металлов значительно меньше, чем у щелочно-галогидных кристаллов, т.е. эта связь не является сильной.

Вследствие того, что чисто металлическая связь является ненаправленной, металлы имеют тенденцию кристаллизоваться в относительно плотноупакованные структуры с большими координационными числами: гранцентрированную кубическую, гексагональную плотноупакованную, объемноцентрированную кубическую. Следует отметить, что для модели плотноупакованных шаров коэффициент упаковки структуры одинаков для ГЦК и ГПУ структур и равен максимальному значению $q = 0,74$. При этом координационное число для этих структур также одинаково и равно максимально возможному значению 12. Следовательно, близость параметров этих способов расположения атомов говорит и о близких значениях энергии связи. Действительно, ряд металлов может при относительно слабых воздействиях менять структуру от ГЦК к ГПУ и наоборот. Из геометрических соображений можно показать, что для ГПУ решетки должно выполняться точное соотношение между параметрами решетки:

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633. \quad (3.42)$$

Поэтому сравнение с указанной в (3.42) величиной служит количественной мерой отклонения от идеальности плотнейшей упаковки шаров в гексагональной решетке (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Металлы с гексагональной структурой и близкой к плотнейшей упаковке атомов

Кристалл	Be	Cd	Mg	Co	Ti	Zr	Zn
c/a	1,581	1,886	1,623	1,622	1,586	1,594	1,861

Металлы переходных групп и ближайшие к ним металлы имеют крупные d -оболочки и характеризуются большими энергиями связи. Это может быть обусловлено отчасти ковалентной связью и ван-дер-ваальсовым взаимодействием ионных остовов. Такие металлы могут иметь и более низкосимметричные решетки, чем у щелочных и благородных металлов.

Энергия решетки металлического кристалла не может быть вычислена из таких же простых соображений, как в случаях ионных или ван-дер-ваальсовых кристаллов. В приближенном методе, предложенном Габером, предполагается, что металлический кристалл, подобно ионному, состоит из положительных ионов (катионов) и электронов, выполняющих роль анионов. Тем самым металл схематично представляется как ионный кристалл с чередованием положительных и отрицательных «ионов», расположенных в узлах решетки. Тогда энергия такой кристаллической решетки определяется аналогично соотношению (3.24):

$$U(r_0)_{\text{полн}} = -\frac{N\alpha q^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (3.43)$$

Вследствие относительно высокой сжимаемости металлов показатель степени в потенциале отталкивания невелик: $n \approx 3$. Поскольку энергия решетки равна сумме теплоты сублимации $Q_{\text{субл}}$, необходимой для расщепления кристалла на молекулярный газ, и энергии ионизации I изолированных атомов металла, можем записать:

$$U_{\text{реш}} = Q_{\text{субл}} + I. \quad (3.44)$$

Из табл. 3.5 можно увидеть, что согласие данной модели с экспериментальными данными (правая часть соотношения (3.44)) оказывается только качественным. Разумеется, эта модель не может служить для объяснения специфических свойств металлов.

Таблица 3.5. Рассчитанные и экспериментальные значения теплоты сублимации некоторых щелочных металлов

Металл	$Q_{\text{субл}}$, эВ/молекулу	
	Расчет	Эксперимент
Li	1,39	1,40
Na	0,79	1,01
K	0,91	0,82
Rb	1,03	0,78

Следует отметить, что многие вещества, являющиеся при нормальных условиях *диэлектриками или полупроводниками*, при

повышенном давлении испытывают фазовые переходы и приобретают металлические свойства; при этом и связь в них приобретает металлический характер. Действительно, принудительное сближение атомов усиливает перекрытие электронных оболочек, что способствует обобществлению электронов. Так, полупроводник Те становится металлом при давлении ~ 4 ГПа, Ge — при 16 ГПа, InSb — при 2 ГПа. Имеются гипотезы, что при давлении около 2000 ГПа в металлическое состояние может перейти молекулярный водород H_2 , причем, возможно, эта фаза останется стабильной и после снятия давления и может оказаться сверхпроводящей.

3.5. Кристаллы с водородными связями

Поскольку нейтральный водород имеет только один электрон, он должен обладать одной связью, позволяющей ему вступать в соединение лишь с каким-либо одним атомом другого сорта. Однако при некоторых условиях атом

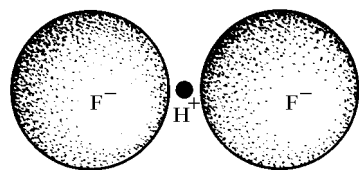


Рис. 3.4. Пример водородной связи в кристалле HF

водорода может быть связан силами притяжения одновременно с двумя атомами, образуя тем самым *водородную* связь. Энергия такой связи — примерно 0,1 эВ. Водородная связь имеет в основном ионный характер, поскольку она возникает между наиболее электроотрицательными атомами — F, O, N. Схематически это записывается как $A-H \dots B$. В предельном случае, когда водородная связь носит чисто ионный характер, атом водорода

теряет свой единственный электрон и, отдавая его одному из двух атомов молекулы, превращается в протон, который и осуществляет

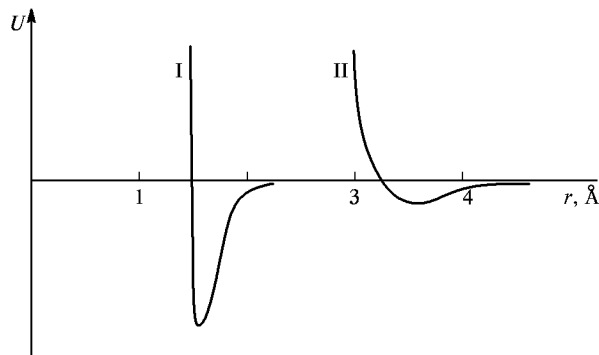


Рис. 3.5. Характерные зависимости потенциальной энергии межатомного взаимодействия от расстояния между атомами для кристаллов с сильной (например, ковалентной) (I) и ван-дер-ваальсовой связью (II)

Таблица 3.6. Краткая классификация типов связи в твердых телах

Тип связи	Типичные примеры				Некоторые характерные свойства
	Вещество	Кристаллическая структура	$U_{св}$, эВ/молекулу	a , Å	
Ван-дер-ваальсова	Ag	ГЦК	0,1	3,76	Низкие температуры плавления и кипения
	Cl ₂	Тетрагональная	0,3	4,34	Высокая сжимаемость
	H ₂	ГПУ	0,01	3,75	Малые диэлектрические потери
Ковалентная	Si	Кубическая	3,7	2,35	Высокая температура плавления
	InSb	Кубическая	3,4	2,80	Низкая сжимаемость и высокая прочность
	Mg ₂ Sn	Кубическая	1,0	2,92	Диэлектрики или полупроводники Сильное поглощение света с энергиями выше края поглощения
Ионная	KCl	Кубическая	7,3	3,14	Пластичны. Диссоциируют при нагревании
	AgBr	Кубическая	5,4	2,88	Диэлектрики при низких и комнатных температурах
	BaF ₂	Кубическая	17,3	2,69	Ионная проводимость при высоких температурах Поглощение света в ИК области. Прозрачны в видимой части спектра
Металлическая	Na	ОЦК	1,1	3,70	Большое межатомное расстояние и высокое координационное число
	Ag	ГЦК	3,0	2,88	Хорошая электропроводность
	Ni	ГЦК	4,4	2,48	Отсутствие прозрачности и высокая отражательная способность в ИК и видимой части спектра. Прозрачны в УФ части спектра
Водородная	Лед	Гексагональная	0,5	1,75	Множество аллотропных форм. Диэлектрики. Оптическая прозрачность

связь между атомами. Малые размеры протона не позволяют ему иметь ближайшими соседями более двух атомов. Атомы столь сближены, что на таком коротком участке не могут поместиться более двух атомов (рис. 3.4).

Точные нейтронографические исследования показали, что чем короче (сильнее) связь А–Н, тем длиннее (слабее) водородная связь А–Н...В. Водородная связь является важнейшей формой взаимодействия между молекулами воды и обуславливает вместе с электростатическим притяжением электрических дипольных моментов удивительные свойства воды и льда. Водородная связь ограничивает размеры белковых молекул и обуславливает их геометрическую структуру.

На рис. 3.5 приводятся качественные кривые потенциальной энергии межатомного взаимодействия для кристаллов с сильной и слабой химической связью. Величины энергии связи для некоторых веществ приведены в табл. 3.6 [3].

Задачи

3.1. Считая межатомное расстояние r_0 в кристаллах Хе равным $4,35 \text{ \AA}$, оценить температуру плавления этого вещества.

3.2. Рассчитать по методу Эвьена значение постоянной Маделунга для CsCl.

3.3. Полагая атомы жесткими шарами, найти зависимость внутренней энергии от отношения радиусов положительных и отрицательных ионов в структурах типа NaCl, CsCl и ZnS.

3.4. Как изменятся равновесное расстояние и энергия решетки ионного кристалла, если заряд иона возрастет в m раз?

3.5. Найти теоретическую прочность на разрыв по отношению к всестороннему растяжению кристалла NaCl.

Глава 4

КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Атомы в кристалле находятся в непрерывном колебательном движении. В отличие от газов и жидкостей, характер этого движения подчиняется более строгим закономерностям. Энергия колебаний атомов в решетке *квантуется*, т. е. является величиной, кратной некоторому определенному малому значению — *фонону*, который назван так по аналогии с фотоном. Периодичность решетки и состав атомов элементарной ячейки накладывают определенные условия на характер квантования фононов: интервалы существования упругих колебаний, особенности их спектра.

М. Планк (1900 г.) показал, что экспериментальные данные по излучению абсолютно черного тела можно объяснить, если предположить, что энергия колебаний электромагнитного поля в полости кратна некоторой малой величине — кванту $h\nu$. А. Эйнштейн на примере теплоемкости кристалла алмаза пришел к выводу, что ее температурная зависимость может быть объяснена, если предположить, что энергия кванта упругих колебаний решетки — фонона — имеет тот же вид, что и для фотона:

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad (4.1)$$

где ω — частота упругого колебания. Пусть кристалл содержит N частиц. Каждая частица имеет три степени свободы и, таким образом, имеется $3N$ колебаний, которые можно представить как ансамбль квазичастиц (фононов). Тогда энергия n фононов данного типа (моды) упругих колебаний может быть представлена просто суммой вкладов вида (4.1):

$$E_n = \sum_n^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad (4.2)$$

где n — целое положительное число или нуль. Неравенство нулю энергии при абсолютном нуле, обусловленное наличием в сумме (4.2) члена с коэффициентом $1/2$, связано с энергией *нулевых колебаний*. Последние, в свою очередь, обусловлены действием принципа неопределенности Гейзенберга: локализация частиц при понижении температуры неизбежно должна приводить к увеличению их импульса (кинетической энергии). Следовательно, определенные колебания решетки с минимальной энергией есть и при температуре абсолютного нуля.

Первым экспериментальным доказательством квантования энергии упругих колебаний решетки была явная зависимость теплоемкости твердых тел от температуры с обращением этой величины в нуль при абсолютном нуле. Известно также, что существует неупругое рассеяние фотонов, рентгеновских лучей и нейтронов определенных энергий, происходящее так, что возникают или поглощаются фононы, и ряд других экспериментальных свидетельств в пользу квантового характера колебаний решетки.

4.1. Уравнения движения ионов кристаллической решетки

Атомы или ионы в кристалле не находятся в статическом равновесном состоянии в узлах кристаллической решетки, а совершают малые по амплитуде колебания около этих положений равновесия. При обсуждении колебаний атомов в кристаллической решетке будут использованы некоторые приближения и предположения:

1. Рассматривается бесконечно большой кристалл, так, чтобы имелась полная периодичность идеальной решетки. При таком предположении физические величины, относящиеся ко всему кристаллу, оказываются бесконечно большими. Однако эти величины можно нормировать на конечный объем, выбрав надлежащим образом граничные условия. В качестве условий принято выбирать периодические *граничные условия Борна–Кармана*:

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{R} + L_x) &= \Phi(\mathbf{R}), \\ \Phi(\mathbf{R} + L_y) &= \Phi(\mathbf{R}), \\ \Phi(\mathbf{R} + L_z) &= \Phi(\mathbf{R}),\end{aligned}\tag{4.3}$$

где $\Phi(\mathbf{R})$ — любая функция расстояния в кристалле, а $L_x = La_x$, $L_y = La_y$, $L_z = La_z$ — макроскопические размеры кристалла (a_x , a_y , a_z — элементарные трансляции).

2. Считается, что среднее равновесное положение каждого иона совпадает с его положением в статической решетке.

3. Принимается, что типичные отклонения ионов от их средних равновесных положений малы по сравнению с расстояниями между ионами.

4. Используется адиабатическое приближение, в котором предполагается, что в любой момент времени электроны, в том числе и валентные, находятся в основном состоянии, отвечающем мгновенному положению ионов. Это приближение основано на том, что типичные скорости электронов много больше скоростей ионов, и при смещении иона электроны мгновенно «подстраиваются» к его новому положению в кристалле.

Равновесное положение ионов в кристалле будем характеризовать вектором

$$\mathbf{r}_0 \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix} = \mathbf{r}_0(l) + \mathbf{r}_0(\nu), \quad (4.4)$$

где $\mathbf{r}_0(l)$ есть радиус-вектор l -й элементарной ячейки:

$$\mathbf{r}_0(l) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (4.5)$$

а $\mathbf{r}_0(\nu)$ описывает положение ν -го атома в элементарной ячейке.

В результате тепловых флуктуаций каждый атом смещается из положения равновесия на величину вектора смещения $X \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix} = r \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix} - r_0 \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix}$ и, таким образом, полная кинетическая энергия, связанная со смещением всех атомов, равна

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l, \nu, \alpha} M_\nu \dot{X}_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix}^2, \quad (4.6)$$

где M_ν — масса ν -го атома, $\dot{X}_\alpha = \partial X_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix} / \partial t$.

Потенциальная энергия кристалла есть сумма парных взаимодействий между атомами, и при малых смещениях ионов от своих равновесных положений она может быть разложена в ряд Тейлора по этим смещениям:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l, \nu, \alpha} \Phi_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix} X_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l, \nu, \alpha \\ l', \nu', \beta}} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} ll' \\ \nu\nu' \end{pmatrix} X_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix} X_\beta \begin{pmatrix} l' \\ \nu' \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Если ограничиться в разложении (4.7) только членами, пропорциональными вторым степеням смещений атомов, то в этом случае имеем *гармоническое приближение*.

В (4.7) Φ_0 — энергия статического кристалла, и производные по смещениям имеют вид

$$\Phi_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix} = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial X_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix}} \right|_0, \quad (4.8)$$

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} ll' \\ \nu\nu' \end{pmatrix} = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix} \partial X_\beta \begin{pmatrix} l' \\ \nu' \end{pmatrix}} \right|_0. \quad (4.9)$$

Индексы α, β принимают значения x, y, z , а индекс «0» означает, что производные вычислены для равновесной статической конфигурации. Коэффициент $\Phi_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \nu \end{pmatrix}$ имеет смысл взятой с обратным

знаком силы, которая действует на ион $\left(\begin{smallmatrix} l \\ \nu \end{smallmatrix}\right)$, находящийся в точке $\mathbf{r}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \nu \end{smallmatrix}\right)$, в направлении α . Но в равновесной статической решетке все силы равны нулю, поэтому выполняется

$$\Phi_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \nu \end{smallmatrix}\right) = 0. \quad (4.10)$$

Таким образом, в гармоническом приближении функция Гамильтона имеет вид

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{l, \nu, \alpha} M_{\nu} \dot{X}_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \nu \end{smallmatrix}\right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l, \nu, \alpha \\ l', \nu', \beta}} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \nu\nu' \end{smallmatrix}\right) X_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \nu \end{smallmatrix}\right) X_{\beta}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \nu' \end{smallmatrix}\right), \quad (4.11)$$

$\nu = 1, \dots, n$, n — число атомов в элементарной ячейке. Из (4.11) получим уравнения движения ионов кристаллической решетки

$$M_{\nu} \ddot{X}_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \nu \end{smallmatrix}\right) = - \frac{\partial \Phi}{\partial X_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \nu \end{smallmatrix}\right)} = - \sum_{l', \nu', \alpha, \beta} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \nu\nu' \end{smallmatrix}\right) X_{\beta}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \nu' \end{smallmatrix}\right) \quad (4.12)$$

Правая часть (4.12) означает силу, действующую в направлении оси α на ион, расположенный в точке $\mathbf{r}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \nu \end{smallmatrix}\right)$, со стороны иона, расположенного в точке $\mathbf{r}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \nu' \end{smallmatrix}\right)$, смещенного в направлении оси β . Матрица $\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \nu\nu' \end{smallmatrix}\right)$ называется *силовой матрицей*. Коэффициенты $\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \nu\nu' \end{smallmatrix}\right)$ удовлетворяют условию симметрии

$$\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \nu\nu' \end{smallmatrix}\right) = \Phi_{\beta\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l'l \\ \nu'\nu \end{smallmatrix}\right). \quad (4.13)$$

Из периодичности кристаллической решетки следует, что коэффициенты $\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \nu\nu' \end{smallmatrix}\right)$ зависят только от разности $l - l'$, а не от l и l' по отдельности, благодаря чему имеем:

$$\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \nu\nu' \end{smallmatrix}\right) = \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ \nu \nu' \end{smallmatrix}\right). \quad (4.14)$$

Из того, что потенциальная энергия и силы, действующие на ион, не меняются при переносе кристалла как целого, следует:

$$\sum_{\substack{l, \nu \\ l', \nu'}} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \nu\nu' \end{smallmatrix}\right) = 0, \quad (4.15)$$

$$\sum_{l', \nu'} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} 0 l' \\ \nu\nu' \end{smallmatrix}\right) = 0. \quad (4.16)$$

4.2. Колебания линейной атомной цепочки

Рассмотрим сначала упрощенный случай одномерного кристалла, элементарная ячейка которого состоит из одного атома мас-

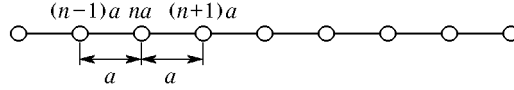


Рис. 4.1. Одномерный моноатомный кристалл (a — трансляция)

сы M (рис. 4.1). Пусть имеется взаимодействие только ближайших атомов, которое определяется силовой константой

$$C = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_n \partial X_{n+1}} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_{n-1} \partial X_n}. \quad (4.17)$$

Система уравнений (4.12) в этом случае примет вид

$$M \ddot{X}_{na} = -C(2X_{na} - X_{(n+1)a} - X_{(n-1)a}). \quad (4.18)$$

Решение этого уравнения для смещений X_n будем искать в виде бегущей плоской волны:

$$X_{na} = X_0 \exp(-i(\omega t + Kna)), \quad (4.19)$$

где X_0 — амплитуда смещения, K — волновой вектор упругой волны. Подставляя (4.19) в (4.18), имеем:

$$\begin{aligned} -\omega^2 M X_0 \exp(-i(\omega t + Kna)) = \\ = C \exp(-i(\omega t + Kna)) X_0 (2 - \exp(iKa) + \exp(-iKa)). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Из (4.20) получаем зависимость частоты колебаний ионов в решетке от волнового вектора K (дисперсионное соотношение):

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(1 - \cos Ka) = \frac{4C}{M} \sin^2 \frac{Ka}{2}. \quad (4.21)$$

Из (4.21) следует, что все неэквивалентные значения волнового вектора K находятся в пределах, определяемых неравенством $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$. Обращаясь к определению вектора обратной решетки (1.36), для одномерного случая имеем: $\mathbf{G} = 2\pi/\mathbf{a}$. Очевидно, что добавление вектора $\mathbf{G} = 2\pi/\mathbf{a}$ к волновому вектору $\mathbf{K}$ результат (4.21) не изменит. Это важное обстоятельство практически всегда позволяет ограничиться указанной неравенством $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ областью значений волнового вектора K , которую называют *первой зоной Бриллюэна*. Рассматривая определение ячейки Вигнера–Зейтца (§ 1.8), можно убедиться, что *первая зона Бриллюэна — это ячейка Вигнера–Зейтца в обратном пространстве*. Зависимость $\omega(K)$ показана на рис. 4.2.

При $K \rightarrow 0$ (предел для длинноволновых колебаний $\lambda \rightarrow \infty$, или континуальное приближение) из (4.21) получается:

$$\omega^2(K) = \frac{C}{M}(Ka)^2, \quad (4.22)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{C}{M}}Ka. \quad (4.23)$$

Скорость волны вычислим так (в рассматриваемом случае групповая и фазовая скорости равны):

$$v = \left. \frac{d\omega}{dK} \right|_{K \rightarrow 0} = \sqrt{\frac{C}{M}}a. \quad (4.24)$$

Рис. 4.2. Дисперсионная зависимость для одномерного монокристалла (первая зона Бриллюэна)

Это значение определяет скорость звука в кристалле. Ветвь колебаний кристаллической решетки, частота которой стремится к нулю в длинноволновом пределе, называется акустической ветвью колебаний.

4.3. Колебания линейной атомной цепочки с базисом, содержащим два атома

Одномерный кристалл, элементарная ячейка которого содержит два атома массы M_1 и M_2 , изображен на рис. 4.3. Опять бу-

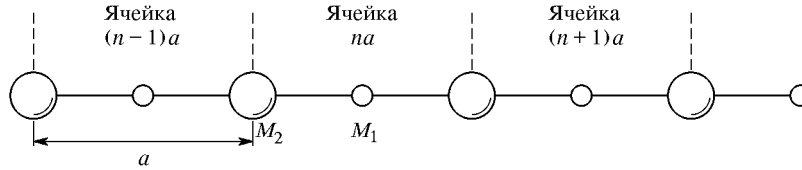


Рис. 4.3. Дисперсионная зависимость для одномерного монокристалла (первая зона Бриллюэна)

дем предполагать, что взаимодействуют только ближайшие соседи и с одной и той же силовой константой C . Система уравнений (4.12) сводится в этом случае к системе двух уравнений:

$$\begin{aligned} M_1 X_{na} &= -C(2X_{na} - W_{na} - W_{(n+1)a}), \\ M_2 W_{na} &= -C(2W_{na} - X_{na} - X_{(n-1)a}). \end{aligned} \quad (4.25)$$

Опять ищем решение уравнений в виде

$$\begin{aligned} X_{na} &= X_0 \exp(-i(\omega t + Kna)), \\ W_{na} &= W_0 \exp(-i(\omega t + Kna)), \end{aligned} \quad (4.26)$$

где X_0 и W_0 — амплитуды смещений атомов с массами M_1 и M_2 соответственно. Подставляя (4.26) в (4.25), имеем

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 X_0 &= C W_0 (1 + \exp(iKa)) - 2C X_0, \\ -\omega^2 M_2 W_0 &= C X_0 (1 + \exp(-iKa)) - 2C W_0. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Система однородных линейных уравнений имеет нетривиальное решение, если определитель, составленный из коэффициентов при X_0 , W_0 , равен нулю:

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C[1 + \exp(iKa)] \\ -C[1 + \exp(-iKa)] & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (4.28)$$

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0, \quad (4.29)$$

откуда имеем дисперсионное соотношение:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{C}{\mu} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu}{M_1 + M_2} \sin^2 \frac{Ka}{2}} \right], \quad (4.30)$$

где $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ — приведенная масса. Таким образом, в двухатомном одномерном кристалле имеются две ветви колебаний.

В случае длинноволновых колебаний ($\lambda \rightarrow \infty$) $K \rightarrow 0$ и $\sin^2(Ka/2) \approx (Ka/2)^2$, тогда

$$\sqrt{1 - \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{Ka}{2}} \approx 1 - \frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \left(\frac{Ka}{2} \right)^2.$$

и для малых K имеем

$$\omega_1^2 = \frac{C}{\mu} \left[1 - 1 + \frac{2\mu}{M_1 + M_2} \left(\frac{Ka}{2} \right)^2 \right] = \frac{2C}{M_1 + M_2} \left(\frac{Ka}{2} \right)^2, \quad (4.31)$$

$$\omega_2^2 = \frac{2C}{\mu} \left[1 - \frac{\mu}{M_1 + M_2} \left(\frac{Ka}{2} \right)^2 \right]. \quad (4.32)$$

Из (4.31) и (4.32) видно, что в пределе длинных волн одна из частот колебаний, так же, как и в случае одноатомной линейной цепочки, стремится к нулю пропорционально волновому вектору:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{Ca^2}{2(M_1 + M_2)}} K. \quad (4.33)$$

Эта ветвь называется *акустической ветвью колебаний*. В длинноволновом пределе при таком колебании смещается центр масс элементарной ячейки. Действительно, из (4.26) при $K \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$ имеем $X_0/W_0 = 1$. Это показано на рис. 4.4.

Частота колебаний для другой ветви при $K \rightarrow 0$ стремится к конечному значению:

$$\omega_2(K=0) = \sqrt{\frac{2C}{\mu}}. \quad (4.34)$$

В длинноволновом пределе в этом колебании из (4.26) при $K \rightarrow 0$ $X_0/W_0 = -M_2/M_1$. Центры масс элементарных ячеек остаются

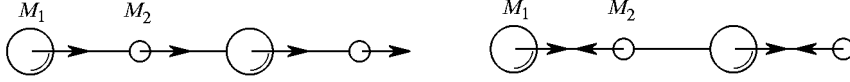


Рис. 4.4. Смещение атомов двухатомной цепочки в акустическом колебании с частотой ω_1

Рис. 4.5. Смещение атомов в элементарной ячейке двухатомной цепочки в оптическом колебании с частотой ω_2

на месте, и атомы, занимающие разные позиции в элементарной ячейке, смещаются в противоположных направлениях (рис. 4.5).

При $K = \pm\pi/a$ на границе зоны Бриллюэна из (4.30) следует:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2C}{M_2}}, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{2C}{M_1}}. \quad (4.35)$$

Первая из частот в (4.35) соответствует граничному значению частоты колебаний *акустического типа* (центры масс в соседних ячейках движутся навстречу друг другу, частота этого коле-

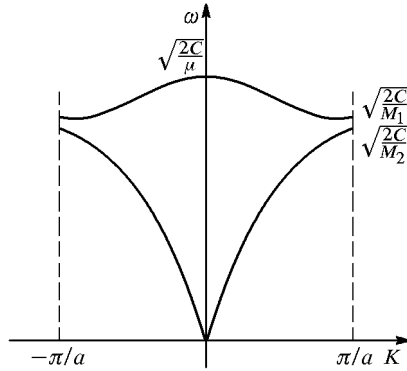


Рис. 4.6. Дисперсионная зависимость для двухатомной линейной цепочки (первая зона Бриллюэна)

бания определяется большей массой). Вторая — частоте *оптических колебаний* на границе зоны Бриллюэна (центры масс во

всех ячейках остаются на месте, в одной ячейке атомы с разной массой движутся навстречу друг другу, в соседней ячейке — друг от друга, частота такого колебания определяется меньшей массой атома). Зависимость частот колебаний акустической и оптической ветвей от волнового вектора, изменяющегося в пределах первой зоны Бриллюэна, показана на рис. 4.6.

Если кристалл состоит из разноименно заряженных ионов, то при колебании оптического типа возникает дипольный момент. Характерные частоты длинноволновых колебаний для ионных кристаллов $\sim 10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$, и такие колебания можно регистрировать в инфракрасном диапазоне электромагнитных волн. Отсюда произошло название — оптическая ветвь колебаний решетки.

4.4. Нормальные координаты и динамическая матрица

Рассмотрим теперь общий случай колебаний решетки трехмерного кристалла. Выражение (4.11) для функции Гамильтона представляет собой энергию системы связанных гармонических осцилляторов с координатами $X_\alpha^{(l)}$. Связь обусловлена «перекрестными» слагаемыми с $X_\alpha^{(l)} X_\beta^{(l')}$ с $\alpha \neq \beta$, $\nu \neq \nu'$. В результате происходит непрерывный обмен энергией между осцилляторами, и зависимость от времени смещений ионов не имеет вида простого гармонического колебания. Чтобы избавиться от этой трудности, вместо $X_\alpha^{(l)}$ введем другие переменные таким образом, чтобы энергия, выраженная в этих новых переменных, не содержала перекрестных членов (каноническая задача о приведении квадратичной формы к диагональному виду). Новые переменные называются *нормальными координатами*, в которых векторы смещений имеют вид:

$$X_\alpha^{(l)} = \frac{1}{L^{1/2}} \sum_{\mathbf{K}, s} \zeta_\nu(\mathbf{K}, s) Q(\mathbf{K}, s, t) \exp(i\mathbf{K}l), \quad (4.36)$$

где множитель $L^{1/2}$ введен для удобной нормировки, комплексные числа $Q(\mathbf{K}, s, t)$ — новые координаты, где s — номер ветви спектра, а векторы поляризации нормальных колебаний $\zeta'_\nu(\mathbf{K}, s)$ надлежит подобрать таким образом, чтобы энергия (4.11) представляла собой сумму квадратов и не содержала перекрестных членов.

Как и в случае одномерных кристаллов, квазиволновой вектор $\mathbf{K}$ изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна. Вещественность смещений ионов кристалла из положений равновесия накладывает условие на координаты $Q(\mathbf{K}, s, t)$, а именно,

$$\zeta_\nu(\mathbf{K}, s, t) Q(\mathbf{K}, s, t) = \zeta_\nu^*(-\mathbf{K}, s) Q^*(-\mathbf{K}, s, t). \quad (4.37)$$

Подставим (4.37) в гамильтониан (4.11):

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2L} \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \sum_{s, s'} \sum_{\nu} M_{\nu} \zeta_{\nu\alpha}(\mathbf{K}, s) \zeta_{\nu\alpha}(\mathbf{K}', s') \dot{Q}(\mathbf{K}, s, t) \dot{Q}(\mathbf{K}', s', t) \times \\
 & \times \sum_l \exp(i(\mathbf{K} + \mathbf{K}')l) + \frac{1}{2L} \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \sum_{s, s'} \sum_{\nu, \nu'} \sum_{l, l'} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l & -l' \\ \nu & \nu' \end{smallmatrix} \right) \times \\
 & \times \zeta_{\nu\alpha}(\mathbf{K}, s) \zeta_{\nu'\beta}(\mathbf{K}', s') Q(\mathbf{K}, s, t) Q(\mathbf{K}', s', t) \exp(i(Kl + K'l')).
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

Используем свойство суммирования по узлам решетки экспоненты (см. задачу 4.5):

$$\sum_l \exp(i(K + K')l) = \begin{cases} L, & \text{если } \mathbf{K} + \mathbf{K}' = 0, \mathbf{G}, \\ 0 & \text{в противном случае.} \end{cases} \tag{4.39}$$

где $\mathbf{G}$ — целый вектор обратной решетки. При выполнении суммирования во втором слагаемом в (4.38) сделаем замену переменных суммирования

$$l - l' = l_1, \quad l + l' = 2l_2. \tag{4.40}$$

С учетом (4.39), (4.40) и переобозначая $l_2 = l$, получим:

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{s, s'} \sum_{\nu} M_{\nu} \zeta_{\nu\alpha}(\mathbf{K}, s) \zeta_{\nu\alpha}^*(-\mathbf{K}, s') \times \\
 & \times \dot{Q}(\mathbf{K}, s, t) \dot{Q}^*(-\mathbf{K}, s', t) + \frac{1}{2L} \sum_{s, s'} \sum_{\nu\nu'} \sum_{\mathbf{K}} D_{\nu\nu'}^{\alpha\beta}(\mathbf{K}) \zeta_{\nu\alpha}(\mathbf{K}, s) \times \\
 & \times \zeta_{\nu'\beta}^*(-\mathbf{K}, s') Q(\mathbf{K}, s, t) Q^*(-\mathbf{K}, s', t),
 \end{aligned} \tag{4.41}$$

где

$$D_{\nu\nu'}^{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 & l \\ \nu & \nu' \end{smallmatrix} \right) \exp(iKl). \tag{4.42}$$

$D_{\nu\nu'}^{\alpha\beta}(\mathbf{K})$ называется *динамической матрицей*. Из (4.41) видно, что в функции Гамильтона слагаемые с различными $\mathbf{K}$ не перемешиваются.

Теперь определим $\zeta_{\nu\alpha}(\mathbf{K}, s)$ таким образом, чтобы обратились в нуль слагаемые с $s \neq s'$. Для выполнения этого условия векторы $\zeta_{\nu\alpha}(\mathbf{K}, s)$ должны удовлетворять системе уравнений

$$\sum_{\nu} D_{\nu\nu'}^{\alpha\beta}(\mathbf{K}) \zeta_{\nu\alpha}(\mathbf{K}, s) = \omega_s^2(\mathbf{K}) M_{\nu'} \zeta_{\nu'\beta}(\mathbf{K}, s'), \tag{4.43}$$

где $\omega_s(\mathbf{K})$ и есть частоты нормальных колебаний.

Условием существования ненулевого решения системы уравнений является равенство нулю определителя, составленного из коэффициентов:

$$\left| D_{\nu\nu'}^{\alpha\beta}(\mathbf{K}) - \omega_s^2(\mathbf{K})\delta_{\alpha\beta}\delta_{\nu\nu'} \right| = 0, \quad (4.44)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$, $\delta_{\nu\nu'}$ — символы Кронекера.

Формула (4.44) представляет собой уравнение 3ν -й степени относительно ω^2 и для каждого значения вектора $\mathbf{K}$ имеет 3ν решений. Динамическая матрица $D_{\nu\nu'}^{\alpha\beta}(\mathbf{K})$ является эрмитовой. Из свойства (4.16) матрицы силовых постоянных следует:

$$\sum_{\nu'} D_{\nu\nu'}^{\alpha\beta}(\mathbf{K} = 0) = 0. \quad (4.45)$$

Формулы (4.43), (4.44) применимы для вычисления спектра колебаний в кристалле любого состава и любой симметрии, если известны значения элементов матрицы силовых постоянных. Однако общий вид законов дисперсии $\omega_s(\mathbf{K})$ для некоторых простых случаев можно установить и без детальных вычислений фононного спектра. Рассмотрим кристалл с одним атомом в элементарной ячейке ($\nu = 1$). В этом случае уравнение (4.44) — кубическое и, следовательно, имеет три решения, соответствующие ветвям колебаний $s = 1, 2, 3$.

В длинноволновом пределе $K = 0$, и система (4.43) принимает вид

$$D_{11}^{\alpha\beta}(0)\zeta_{1\alpha}(0, s) = \omega_s^2(0)\zeta_{1\beta}(0, s). \quad (4.46)$$

Из формулы (4.45) следует, что

$$D_{11}^{\alpha\beta}(0) = 0 \quad (4.47)$$

и, так как вектор ζ не может тождественно быть равным нулю, получим:

$$\omega_s^2(0) = 0, \quad (4.48)$$

поскольку $\omega_s(\mathbf{K})$ — четная функция волнового вектора при $\mathbf{K} \rightarrow 0$.

Динамическая матрица $\Phi(\mathbf{K})$ есть четная функция $\mathbf{K}$:

$$\begin{aligned} D_{\nu\nu'}^{\alpha\beta}(\mathbf{K}) &= \sum_{l=-\infty}^{l=\infty} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \\ \nu\nu' \end{matrix} \right) \exp(iKl) = \\ &= -2 \sum_{l=0}^{l=\infty} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \\ \nu\nu' \end{matrix} \right) \sin^2 \left(\frac{Kl}{2} \right). \end{aligned} \quad (4.49)$$

Следовательно, $\omega_s(\mathbf{K})$ тоже четная функция $\mathbf{K}$, поэтому при $\mathbf{K} \rightarrow 0$ $\omega_s^2(\mathbf{K})$ является квадратичной функцией $\mathbf{K}$:

$$\omega_s^2(\mathbf{K}) = v_{\alpha\beta}^2(s) K_\alpha K_\beta. \quad (4.50)$$

Величины $v_{\alpha\beta}$ зависят в общем случае от направления вектора $\mathbf{K}$ и, в частности, для кубического кристалла одна из них является скоростью звука продольных упругих волн, а две другие при $s = 2$ и $s = 3$ описывают поперечные волны.

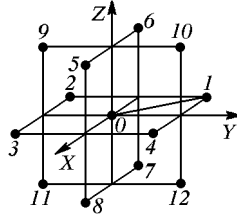


Рис. 4.7. Нумерация атомов для ГЦК решетки

Проиллюстрируем теперь дисперсионную зависимость частот колебаний от волнового вектора для нескольких симметричных направлений по всей зоне Бриллюэна. Рассмотрим одноатомный кристалл с гранецентрированной кубической решеткой и ограничимся только короткодействующими взаимодействиями между ближайшими соседями (рис. 4.7). Такая модель может быть применена к описанию

динамики решетки кристаллов инертных газов и металлов, если для последних принять достаточно грубое приближение, что из-за экранирования электронным газом ионы взаимодействуют только на ближайших расстояниях. Динамическая матрица в этом случае имеет вид

$$D^{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = -2 \sum_{nn} \Phi_{\alpha\beta}(nn) \sin^2 \left(\frac{\mathbf{K} \mathbf{r}_n}{2} \right), \quad (4.51)$$

где nn означает сумму по 12 ближайшим соседям в ГЦК решетке. Элементы матрицы силовых постоянных $\Phi_{\alpha\beta}(nn)$ есть вторые производные от потенциальной энергии по смещениям атомов из положения равновесия и, в силу кубической симметрии, в этой матрице есть только три независимые величины, которые в нашем случае являются подгоночными параметрами:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_x^0 \partial X_x^1} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_y^0 \partial X_y^1} = \dots = \alpha, \quad (4.52)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_x^0 \partial X_y^1} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_y^0 \partial X_x^1} = \dots = \beta, \quad (4.53)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_z^0 \partial X_z^1} = \dots = \gamma. \quad (4.54)$$

Тогда матрицы силовых констант взаимодействия узла решетки под номером 0 с ближайшими соседями будут иметь вид:

с соседями под номерами 1, 2, 3, 4 —
$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix};$$

с соседями под номерами 5, 6, 7, 8 —
$$\begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix};$$

с соседями под номерами 9, 10, 11, 12 —
$$\begin{pmatrix} \alpha & 0 & \beta \\ 0 & \gamma & 0 \\ \beta & 0 & \alpha \end{pmatrix}.$$

Подставим эти величины в (4.51) и просуммируем по ближайшим соседям. Получим:

$$\begin{aligned} D_{xx}(\mathbf{K}) = & 4\gamma \left(\sin^2 \frac{K_y + K_z}{4} a + \sin^2 \frac{K_y - K_z}{4} a \right) + \\ & + 4\alpha \left(\sin^2 \frac{K_x + K_y}{4} a + \sin^2 \frac{K_x - K_y}{4} a + \right. \\ & \left. + \sin^2 \frac{K_x + K_z}{4} a + \sin^2 \frac{K_x - K_z}{4} a \right), \quad (4.55) \end{aligned}$$

$$D_{xy}(\mathbf{K}) = 4\beta \left(\sin^2 \frac{K_x + K_z}{4} a + \sin^2 \frac{K_x - K_z}{4} a \right), \quad (4.56)$$

а элементы $D_{yy}(\mathbf{K})$, $D_{zz}(\mathbf{K})$, $D_{yz}(\mathbf{K})$ и $D_{zx}(\mathbf{K})$ получаются из (4.55), (4.56) циклической перестановкой $x \rightarrow y \rightarrow z$.

Из уравнения (4.44) получаем дисперсионные зависимости частот колебаний в симметричных направлениях для одноатомной ГЦК решетки с взаимодействием ближайших соседей

Для $\mathbf{K} \parallel [100]$:

$$\begin{aligned} \omega_1(\mathbf{K}) &= \frac{16\alpha}{M} \sin^2 \frac{Ka}{4} & \text{— продольная волна,} \\ \omega_2(\mathbf{K}) &= \frac{8(\alpha + \gamma)}{M} \sin^2 \frac{Ka}{4} & \text{— дважды вырожденная} \\ & & \text{поперечная волна} \\ & & \text{(дисперсионные ветви} \\ & & \text{для поперечных} \\ & & \text{волн совпадают).} \end{aligned}$$

Для $\mathbf{K} \parallel [110]$:

$$\omega_1(\mathbf{K}) = \frac{1}{M} \left[8(\alpha + \gamma) \sin^2 \frac{Ka}{4} + 4(\alpha + \beta) \sin^2 \frac{Ka}{2} \right] \quad \text{— продольная волна,}$$

$$\omega_2(\mathbf{K}) = \frac{1}{M} \left[8(\alpha + \gamma) \sin^2 \frac{Ka}{4} + 4(\alpha - \beta) \sin^2 \frac{Ka}{2} \right] \quad \text{— поперечная волна,}$$

$$\omega_3(\mathbf{K}) = \frac{1}{M} \left[16\alpha \sin^2 \frac{Ka}{4} + 4\gamma \sin^2 \frac{Ka}{2} \right] \quad \text{— поперечная волна.}$$

Для $\mathbf{K} \parallel [111]$:

$$\omega_1(\mathbf{K}) = \frac{(8\alpha + 8\beta + 4\gamma)}{M} \sin^2 \frac{Ka}{2} \quad \text{— продольная волна,}$$

$$\omega_2(\mathbf{K}) = \frac{(8\alpha - 4\beta + 4\gamma)}{M} \sin^2 \frac{Ka}{2} \quad \text{— дважды вырожденная поперечная волна.}$$

Типичные дисперсионные кривые для моноатомной решетки показаны на рис. 4.8.

В кристаллах, элементарная ячейка которых содержит $\nu > 1$ атомов, также всегда имеется три акустические ветви колебаний,

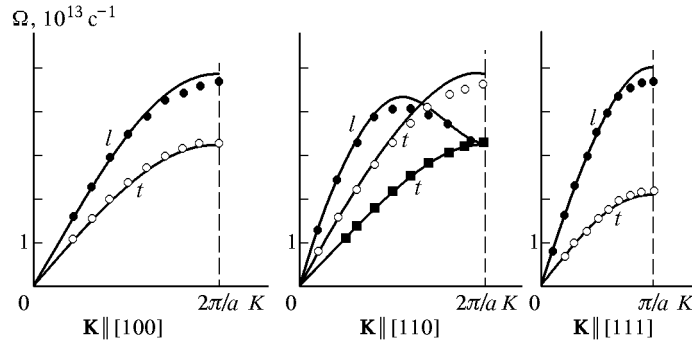


Рис. 4.8. Дисперсионные зависимости для трехмерного моноатомного кристалла ГЦК меди. Точки — экспериментальные значения, линии — результаты подгонки методом Борна–Кармана с тремя различающимися связями с ближайшими соседями.

в которых в длинноволновом пределе $\mathbf{K} \rightarrow 0$ все атомы ячейки движутся как целое и частоты которых стремятся линейно к нулю

с уменьшением K . Остальные $(3\nu - 3)$ ветвей — оптические, частоты которых в длинноволновом пределе стремятся к некоторым

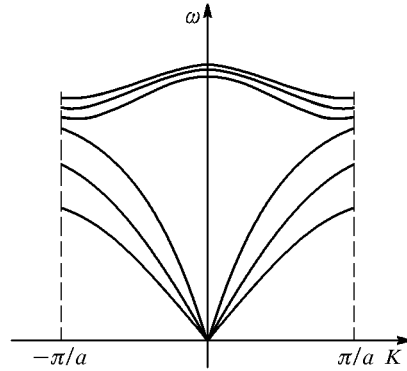


Рис. 4.9. Дисперсионные зависимости для двухатомного трехмерного кристалла (первая зона Бриллюэна)

значениям, отличным от нуля. Типичные дисперсионные кривые для двухатомного трехмерного кристалла приведены на рис. 4.9.

4.5. Определение собственных частот колебаний из опытов по рассеянию фотонов и медленных нейтронов

Для простоты в дальнейшем мы будем обсуждать только кристаллы с одним атомом в элементарной ячейке. Поскольку упругие колебания решетки кристалла обладают и свойствами частиц, то характер динамики взаимодействия квазичастиц-фононов с другими квазичастицами следует описывать в терминах, которые используются в классической и квантовой механике. Так, взаимодействие фонона, имеющего волновой вектор $\mathbf{K}$ (параметр волны!), с другими частицами и квазичастицами происходит таким образом, как если бы фонон обладал импульсом

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{K}. \quad (4.57)$$

В действительности колебания решетки реальным импульсом не обладают, поэтому величину (4.57) называют *квазиимпульсом*. Существует много процессов взаимодействия частиц, идущих с образованием или поглощением фононов.

Упругое рассеяние — *брэгговскую дифракцию* — рентгеновских фотонов, происходящее без изменения длины волны излучения, можем представить с помощью соотношения

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}, \quad (4.58)$$

где $\mathbf{k}'$, $\mathbf{k}$ — волновые векторы рассеянного и падающего фотонов, $\mathbf{G}$ — вектор обратной решетки. В данном случае соотношение (4.58) представляет собой *правило отбора* для волновых векторов.

Если фотон испытывает рассеяние, при котором образуется фотон с волновым вектором $\mathbf{K}$, то правило отбора для волновых векторов будет иметь вид

$$\mathbf{k}' + \mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}. \quad (4.59)$$

Если, напротив, при неупругом рассеянии фотона фотон поглощается, то этому процессу соответствует такое соотношение:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K} + \mathbf{G}. \quad (4.60)$$

Рассматривая кристалл как сплошную среду с показателем преломления n , модуль волнового вектора фотона можно определить соотношением

$$\omega = \frac{ck}{n}, \quad \lambda\nu = \frac{c}{n}, \quad (4.61)$$

где c — скорость света в вакууме. Импульс фотона определяется аналогично соотношению (4.57):

$$\mathbf{p}_{\text{фот}} = \hbar\mathbf{k}. \quad (4.62)$$

Физически взаимодействие фотона со звуковой волной можно понять, если принять, что поле упругих деформаций звуковой волны изменяет локальную — в пределах длины упругой волны — концентрацию атомов и/или его электронную поляризуемость, и, тем самым, показатель преломления кристалла. Следовательно, звуковая волна модулирует оптические свойства среды, и, наоборот, электрическое поле световой волны модулирует упругие свойства среды.

При неупругом рассеянии меняются волновой вектор и энергия (частота) фотона. Пусть при этом образуется фотон с волновым

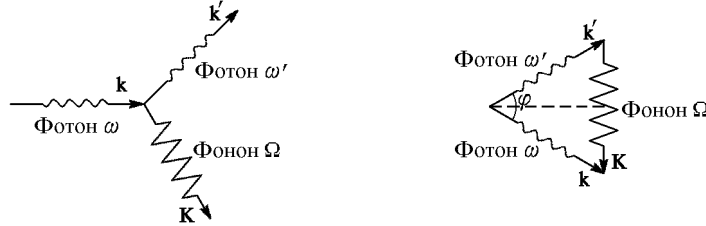


Рис. 4.10. Схема неупругого рассеяния фотона

Рис. 4.11. Правило отбора при неупругом рассеянии фотона в кристалле

вектором $\mathbf{K}$ и угловой частотой Ω (рис. 4.10). В процессе рассеяния должны выполняться законы сохранения энергии:

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar\Omega \quad (4.63)$$

и импульса (правило отбора для волновых векторов):

$$\mathbf{k}' + \mathbf{K} = \mathbf{k}. \quad (4.64)$$

В соотношении (4.64) для упрощения опущен член, описывающий упругое (брэгговское) рассеяние. Если скорость звука от частоты не зависит, то для частоты фонона справедливо соотношение

$$\Omega = v_{\text{зв}} K,$$

где $v_{\text{зв}}$ — скорость акустической волны.

Из-за большого различия скоростей света и звука лишь малая часть энергии фотона передается фонону. Для фонона с волновым вектором $\mathbf{K}$, сравнимым по величине с волновым вектором $\mathbf{k}$ фотона, можно записать, что $ck \gg v_{\text{зв}} K$. Поскольку $\omega = ck$, $\Omega = v_{\text{зв}} K$, то $\omega \gg \Omega$, и из закона сохранения энергии (4.63) следует, что

$$\omega' \approx \omega \Rightarrow k' \approx k. \quad (4.65)$$

Сосуществование условий (4.65) и (4.63) возможно, если векторный треугольник, иллюстрирующий соотношение (4.64), — равнобедренный (рис. 4.11). Из этого следует, что

$$K \approx 2k \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right). \quad (4.66)$$

Пользуясь (4.61), запишем соотношение (4.66) так:

$$\Omega = v_{\text{зв}} K \approx \frac{2v_{\text{зв}}\omega n}{c} \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right). \quad (4.67)$$

Формула (4.66) дает возможность вычисления частот фононов, возбужденных в результате неупругого рассеяния фотонов.

Пусть на среду с показателем преломления $n = 1,5$ падает видимый свет ($\lambda_{\text{вак}} = 4000 \text{ \AA}$). Примем скорость звука $v_{\text{зв}} \approx \approx 5 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Из формулы (4.67), полагая $\sin(\varphi/2) = 1$, получим максимальное значение частоты фононов, генерируемых в этом процессе:

$$\Omega \approx \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^5 \cdot 2\pi \cdot 1,5}{4 \cdot 10^{-5}} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (4.68)$$

Эффект рассеяния света на фононах в твердых телах или жидкостях известен как эффект рассеяния Мандельштама–Бриллюэна.

Одним из самых важных методов изучения фононного спектра в твердых телах является метод неупругого рассеяния медленных нейтронов на фононах. Дебройлевская длина волны λ медленных (тепловых) нейтронов с энергией $\sim 0,1 \text{ эВ}$ имеет порядок межатомного расстояния, и кристаллическая решетка, так же,

как и для рентгеновских лучей, может служить дифракционной решеткой. Однако энергия тепловых нейтронов того же порядка, что и энергия тепловых колебаний атомов кристалла. Поэтому, измеряя энергию, приобретенную или потерянную нейтронами при рассеянии, можно узнать информацию о тепловых колебаниях решетки. Нейтрон взаимодействует с решеткой за счет рассеяния на ядрах атомов. При этом происходит передача части энергии нейтрона кристаллу, которую можно трактовать как образование («рождение») фонона. Правило отбора для волновых векторов в этом процессе аналогично соотношениям (4.59) или (4.60) для фотон-фононного взаимодействия:

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{K}. \quad (4.69)$$

Знак «плюс» соответствует процессу образования фонона, знак «минус» — процессу исчезновения («уничтожения») фонона, $\mathbf{G}$ — произвольный вектор обратной решетки. Импульс нейтрона связан с волновым вектором аналогично соотношению (4.62) для фотонов:

$$\mathbf{p}_n = \hbar \mathbf{k}_n. \quad (4.70)$$

Тогда кинетическая энергия нейтрона равна

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_n}. \quad (4.71)$$

Закон сохранения энергии в этом процессе можно представить в виде

$$\frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_n} \pm \hbar \omega_{\mathbf{K}}. \quad (4.72)$$

Знак «плюс» по-прежнему соответствует процессу образования фонона, знак «минус» — процессу его исчезновения.

Для нахождения закона дисперсии фононов $\omega = \omega(\mathbf{K})$ с помощью соотношений (4.70) и (4.72) экспериментально определяют, в зависимости от направления рассеяния, приращение или потерю энергии нейтронов, испытавших рассеяние. С помощью этого метода удалось экспериментально получить вид кривых $\omega = \omega(\mathbf{K})$ для многих кристаллов (см. рис. 4.8).

Зная скорости падающих и рассеянных нейтронов, можно с помощью (4.72) найти частоту фонона, участвующего в процессе рассеяния. Импульс $\mathbf{k}'_n - \mathbf{k}_n$, переданный фонону, можно найти по углу рассеяния, а волновой вектор фонона $\mathbf{K}$ можно определить из (4.69). Таким образом находится дисперсионная формула для частот фононов:

$$\omega = \omega_s(\mathbf{K}). \quad (4.73)$$

Однако в трехмерном кристалле каждому вектору $\mathbf{K}$ соответствует три частоты, каждая из которых принадлежит своей ветви колебаний, и для заданного $\mathbf{K}$ каждому направлению рассеяния должно соответствовать три значения $|\mathbf{k}'_n|$. Это приводит к тому, что распределение нейтронов имеет острые пики, соответствующие трем значениям $|\mathbf{k}'_n|$.

Используя свойство периодичности $\omega_s(\mathbf{K} + \mathbf{G}) = \omega_s(\mathbf{K})$, (4.73) и (4.72) можно записать в компактной форме:

$$\mathbf{k}'_n{}^2 - \mathbf{k}_n{}^2 = \frac{2m_n}{\hbar} \omega_s(\mathbf{K}). \quad (4.74)$$

Для каждой фононной ветви s и заданного вектора k_n падающих нейтронов уравнение (4.73) задает в k'_n -пространстве поверхность S_j . Три поверхности S_1, S_2, S_3 обычно пересекают друг друга, и важно уметь правильно относить острые пики нейтронов к соответствующим ветвям колебаний. Это можно сделать, измеряя интенсивность по поверхности рассеяния, которая пропорциональна величине

$$\frac{\left((\mathbf{k}_n - \mathbf{k}'_n), \boldsymbol{\zeta}(\mathbf{K}_s) \right)^2}{\omega_j^2(\mathbf{K})}, \quad (4.75)$$

где $\boldsymbol{\zeta}$ — вектор поляризации колебания, введенный в (4.36). Для поперечных колебаний интенсивность рассеяния ослабляется, когда $(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}'_n)$ параллелен вектору $\mathbf{K}$, так как при этом $(\mathbf{k}_n, \boldsymbol{\zeta}(\mathbf{K}_s)) = 0$, а для продольных колебаний в этом случае интенсивность рассеяния усиливается.

В эксперименте наблюдается распределение рассеянных электронов под определенным углом по отношению к направлению падающего пучка. Направление наблюдения определяет направление вектора $\mathbf{k}'_n$ рассеянных нейтронов. В сочетании с известными значениями энергий падающих и рассеянных нейтронов определяются частота и волновой вектор колебания, с которым произошло взаимодействие.

Задачи

4.1. Замкнув цепочку из N одинаковых атомов в кольцо, подсчитать число различных бегущих волн для случаев продольных колебаний (считать, что смещения атомов происходят вдоль цепочки).

4.2. Получить выражения для групповой и фазовой скорости продольных фононов линейной моноатомной цепочки. Построить графики полученных зависимостей.

4.3. Найти закон дисперсии $\omega(K)$ для линейной цепочки с базисом из атомов одинаковой массы. Построить график полученной зависимости.

4.4. При какой частоте колебаний сдвиг фаз между двумя атомами в одномерной монокристаллической цепочке, находящимися на расстоянии $8a$, составит $\pi/2$, если $a = 2 \text{ \AA}$, а скорость звука 5000 м/с ?

4.5. Учитывая, что $L_i = L \cdot a_i$, доказать тождество

$$\frac{1}{L} \sum_l \exp(iKl) = \begin{cases} 1, & \text{если } \mathbf{K} = 0, \mathbf{G}, \\ 0, & \text{если } \mathbf{K} \neq 0, \mathbf{G}, \end{cases}$$

где $\mathbf{G}$ — целый вектор обратной решетки. *Указание:* выполнить суммирование для геометрической прогрессии, раскрыв неопределенность $0/0$.

4.6. Доказать, что для динамической матрицы выполняется $\sum_{\nu'} D_{\nu\nu'}^{\alpha\beta}(K=0) = 0$.

Глава 5

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Тепловые свойства диэлектрических кристаллов — теплоемкость, тепловое расширение, теплопроводность — связаны, прежде всего, с кристаллической структурой. В металлах вклад электронов проводимости в общую теплоемкость можно заметить только при очень низких температурах, и теплоемкость кристаллов определяется колебаниями ионов.

5.1. Теплоемкость кристаллической решетки

Обычно в теоретических расчетах проще иметь дело с теплоемкостью при постоянном объеме C_V в отличие от экспериментально определяемой теплоемкости при постоянном давлении C_p . Действительно, создание экспериментальных условий постоянства объема твердого тела означает отсутствие деформации. Последнее возможно, если окружить исследуемый образец средой с бесконечной жесткостью, что в реальном эксперименте на низких частотах или в статическом режиме неосуществимо. Напротив, обычно выполняются условия механически свободного образца, т. е. механические напряжения в твердом теле постоянны или отсутствуют. Для кубических кристаллов величины теплоемкостей связаны термодинамическим соотношением

$$C_p - C_V = 6\alpha^2 BVT, \quad (5.1)$$

где α — линейный коэффициент теплового расширения, V — объем, B — упругий модуль всестороннего сжатия, T — абсолютная температура. Термодинамическое определение теплоемкости при постоянном объеме C_V дается соотношением

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (5.2)$$

где S — энтропия, U — внутренняя энергия.

Перечислим основные экспериментальные результаты, относящиеся к теплоемкости твердых тел.

1. При комнатных и высоких температурах теплоемкость большинства твердых тел стремится к одному значению $C_V \rightarrow 3N_A k_B \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ (N_A — постоянная Авогадро, k_B — константа Больцмана). Это значение соответствует закону Дюлонга и Пти.

2. При низких температурах теплоемкость уменьшается и в области абсолютного нуля также стремится к нулю по закону T^3 для диэлектриков и по линейному закону для металлов.

3. В магнетиках существует дополнительный вклад в теплоемкость, связанный с упорядочением элементарных магнитных моментов.

5.1.1. Классическая модель теплоемкости твердых тел. Атомы или ионы в кристалле колеблются около своих статистических положений равновесия. В гармоническом приближении нормальные колебания решетки независимы друг от друга (гл. 4). В этом случае говорят о фононах как о гармонических осцилляторах. Энергия нормальных колебаний — фононов — зависит только от частоты данной моды и от количества фононов, определяемого квантовым числом n .

Рассмотрим вначале систему идентичных гармонических осцилляторов с массой m , колеблющихся с амплитудой x и частотой ω . Тогда полная энергия колебания осциллятора может быть вычислена по формуле:

$$E_{\text{кол}} = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = \frac{mv^2}{2} + \frac{Cx^2}{2} = \frac{m}{2}(v^2 + \omega^2 x^2), \quad (5.3)$$

где $C = m\omega^2$. Из статистической термодинамики следует, что среднее значение плотности энергии осциллятора можно вычислить как математическое среднее, если предполагается, что действует распределение Больцмана по энергиям:

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{кол}} \rangle &= \frac{1}{V} \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty E_{\text{кол}} \exp(-\beta E_{\text{кол}}) dv dx}{\int_0^\infty \int_0^\infty \exp(-\beta E_{\text{кол}}) dv dx} = \\ &= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \left(\int_0^\infty \int_0^\infty \exp(-\beta E_{\text{кол}}) dv dx \right) \right), \quad (5.4) \end{aligned}$$

где V — объем кристалла, $\beta = 1/(k_B T)$. Произведем в (5.4) замену переменных:

$$x = \beta^{-1/2} \tilde{x}, \quad dx = \beta^{-1/2} d\tilde{x};$$

$$v = \beta^{-1/2} \tilde{v}, \quad dv = \beta^{-1/2} d\tilde{v}.$$

Тогда интеграл в (5.4) примет вид

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^\infty \exp(-\beta E_{\text{кол}}) dv dx &= \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{\beta} \exp\left(-\left(\frac{m\tilde{v}^2}{2} + \frac{C\tilde{x}^2}{2}\right)\right) d\tilde{v} d\tilde{x} = \\ &= \frac{1}{\beta} \left\{ \left(\int_0^\infty \exp\left(-\frac{m\tilde{v}^2}{2}\right) d\tilde{v} \right) \left(\int_0^\infty \exp\left(-\frac{C\tilde{x}^2}{2}\right) d\tilde{x} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Интеграл в (5.4) от β не зависит и поэтому не даст вклад в производную в (5.4). Тогда (5.4) сводится к соотношению

$$\langle E_{\text{кол}} \rangle = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{\text{const}}{\beta} \right) = \frac{1}{V} k_B T. \quad (5.6)$$

Если на один моль приходится N_A атомов, каждый из которых имеет три степени свободы, то внутренняя энергия такой системы равна

$$U = 3N_A k_B T. \quad (5.7)$$

Используя определение (5.2), можно получить выражение для молярной теплоемкости:

$$C_V = 3N_A k_B, \quad (5.8)$$

что соответствует эмпирически установленному закону Дюлонга и Пти, справедливому для большинства твердых тел при комнатных и высоких температурах. Отметим, что это число вдвое больше молярной теплоемкости идеального одноатомного газа. Причина этого в том, что при нагревании твердого тела тепло расходуется на увеличение не только кинетической, но и потенциальной энергии атомов.

Однако из соотношения (5.8) следует, что температурной зависимости теплоемкости, исходя из классических представлений, получить не удастся.

5.1.2. Модель Эйнштейна. А.Эйнштейн (1907 г.) при выводе теплоемкости твердого тела учитывал выводы квантовой теории излучения черного тела, предложенной М.Планком. Планк предположил, что квантовый осциллятор может находиться в состояниях с энергией

$$E_n = n\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (5.9)$$

В формуле (5.9) учтено, что энергия нулевых колебаний (см. соотношение (4.2)) не зависит от температуры, вследствие чего их вклад в теплоемкость будет равен нулю. Вероятность обнаружить осциллятор в состоянии с квантовым числом n равна

$$f_n = \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (5.10)$$

Тогда средняя энергия осциллятора, находящегося в состоянии теплового равновесия, может быть определена так:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n \exp(-E_n/(k_B T))}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/(k_B T))}. \quad (5.11)$$

Выполнение суммирования в знаменателе сводится к суммированию бесконечной убывающей геометрической прогрессии:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad (5.12)$$

где $x = \exp(-\hbar\omega/(k_B T))$. Суммирование в числителе сводится к ряду

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = x \frac{d}{dx} \left(\sum_{n=0}^{\infty} x^n \right) = \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (5.13)$$

Тогда соотношение (5.11) можно переписать в виде

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega x}{1-x} = \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1}, \quad (5.14)$$

где $\langle n \rangle$ — среднее число фононов с частотой ω в состоянии теплового равновесия при данной температуре T :

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = n(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1}. \quad (5.15)$$

Соотношение (5.14) представляет собой *распределение Планка*. Величины $\langle n \rangle$ называют также *числами заполнения данной моды*. Если в кристалле содержится N атомов, и каждый обладает тремя степенями свободы, то внутреннюю энергию кристалла можно представить в виде

$$U = 3N \langle E \rangle = 3N \langle n \rangle \hbar\omega. \quad (5.16)$$

Для упрощения расчета Эйнштейн предположил, что все $3N$ мод имеют одинаковую частоту колебаний ω_E , которая представляет собой эмпирический параметр, выбираемый в соответствии с экспериментальными данными по теплоемкости твердых тел. Тогда соотношение (5.16) преобразуется так:

$$U = \frac{3N\hbar\omega_E}{\exp(\hbar\omega_E/(k_B T)) - 1}. \quad (5.17)$$

Тогда, используя (5.2), вычислим теплоемкость:

$$C_V = 3Nk_B F_E(\omega_E, T), \quad (5.18)$$

где введено обозначение F_E — *функция Эйнштейна*:

$$F_E(\omega_E, T) = \frac{(\hbar\omega_E/(k_B T))^2 \exp(\hbar\omega_E/(k_B T))}{(\exp(\hbar\omega_E/(k_B T)) - 1)^2}. \quad (5.19)$$

Рассмотрим предельные значения этой функции.

1. *Случай высоких температур.* При $k_B T \gg \hbar\omega_E$ можно использовать разложение в ряд:

$$\exp(\hbar\omega_E/(k_B T)) \approx 1 + \hbar\omega_E/(k_B T), \quad (5.20)$$

благодаря чему выполняется:

$$F_E(\omega_E, T)|_{T \rightarrow \infty} \rightarrow 1. \quad (5.21)$$

Подставляя (5.21) в (5.18), получим соотношение (5.8) — закон Дюлонга и Пти.

2. *Случай низких температур.* При температурах значительно ниже *характеристической температуры Эйнштейна* $T_E = \hbar\omega_E/k_B$ значение экспоненты велико, и в знаменателе (5.19) единицей можно пренебречь. Тогда функция Эйнштейна принимает вид

$$F_E(\omega_E, T) \approx \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{T_E}{T}\right). \quad (5.22)$$

Вклад экспоненты в уменьшение функции Эйнштейна

$$F_E(\omega_E, T)|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0 \quad (5.23)$$

является преобладающим, благодаря чему выполняется

$$C_V(T)|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (5.24)$$

что качественно соответствует экспериментально наблюдаемой зависимости.

Модель Эйнштейна нереалистична, поскольку фононы в кристалле могут иметь различные энергетические состояния и, соответственно, различные частоты. Интересно, однако, отметить близкое совпадение расчетных результатов по теории Эйнштейна с экспериментальным значением по теплоемкости алмаза при не слишком низких температурах. Дело в том, что в алмазе, обладающем элементарной ячейкой с двумя атомами в базисе, помимо акустических, существуют ветви высокочастотных и высокоэнергетических оптических фононов, которые возбуждаются при высоких температурах. Их частоты слабо зависят от длины волны, и некоторое значение подобранной частоты ω_E оказывается близким к реальной фононной частоте. Следовательно, модель теплоемкости Эйнштейна условно применима в этом случае. Для кристаллов с одним атомом в элементарной ячейке модель Эйнштейна дает только качественное согласие. Однако для развития физики модель Эйнштейна имела огромное значение, поскольку квантовая теория доказала свою состоятельность там, где были бессильны классические представления.

5.1.3. Модель Дебая. Значительно лучшее согласие с опытом дает теория П. Дебая (1912 г.). В ней, как и в теории Эйнштейна, предполагается, что N атомов кристалла должны иметь $3N$ колебательных мод, фононы подчиняются распределению Планка (5.15) и их средняя энергия может быть представлена соотношением (5.14). Важные дополнения к теории Эйнштейна состоят в том, что Дебай предположил:

— существуют зависимости частот упругих колебаний от волнового вектора $\omega = \omega(\mathbf{K})$;

— частоты колебаний решетки ограничиваются максимальной частотой $\omega_{\max}$, так что выполняется соотношение

$$N = \int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega, \quad (5.25)$$

где $3N$ — полное число частот колебаний.

В (5.25) введена функция $g(\omega)$ — плотность состояний, т. е. число частот в интервале от ω до $\omega + d\omega$. Этой функцией задается спектральное распределение числа колебательных состояний (числа мод) в кристалле. Тогда полная колебательная энергия будет иметь вид

$$U = 3N \int_0^{\omega_{\max}} n(\omega, T) \hbar \omega g(\omega) d\omega = 3N \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar \omega g(\omega)}{\exp(\hbar \omega / (k_B T)) - 1} d\omega. \quad (5.26)$$

Истинная плотность состояний различна в том или ином кристалле, и представить ее точно в явном виде очень сложно.

Поэтому в модели Дебая приняты два упрощающих предположения.

1. Учитываются только акустические типы колебаний. В наиболее простом варианте считается, что скорость звука для всех акустических волн одинакова, и выбирается простейший закон дисперсии в континуальном приближении:

$$\omega(\mathbf{K}) = v_{\text{зв}} K. \quad (5.27)$$

2. Реальная зона Бриллюэна, в пределах которой находятся разрешенные значения волнового вектора $\mathbf{K}$, заменяется сферой того же объема в обратном пространстве с радиусом, равным волновому вектору максимальной длины — дебаевскому волновому вектору $\mathbf{K}_D$.

Необходимо выяснить, как дискретность кристаллического пространства может повлиять на набор волновых векторов $\mathbf{K}$. При решении любой задачи о колебаниях надо задать граничные условия. Поскольку кристалл состоит из очень большого числа атомов, учесть отдельно колебание каждого атома не представляется возможным, и необходимо ограничиться определенными приближениями. Поэтому рассмотрим трехмерный случай, когда кристалл представляет собой куб со стороной L , содержащий N элементарных ячеек. Тогда $\sqrt[3]{N} = M$ — число атомов в атомном ряду, поэтому $L = Md$, где d — межатомное расстояние. Потребуем, чтобы решения для смещений были периодическими на больших, но конечных расстояниях в кристалле, так, чтобы выполнялось:

$$\begin{aligned} u(x) &= u(x + L), \\ u(y) &= u(y + L), \\ u(z) &= u(z + L). \end{aligned} \quad (5.28)$$

Этот подход известен под названием *периодических (циклических) граничных условий Борна–Кармана*. В одно- или двумерном случаях они выполняются автоматически, если «кристалл», представляющий собой линейную цепочку (плоскость), свернут в кольцо (образует цилиндрическую поверхность). Для трехмерного случая геометрической интерпретации, конечно, не существует. Считая, как и в гл. 4, что упругие смещения имеют вид плоских волн (4.19), условия (5.28) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \exp(i(K_x x + K_y y + K_z z)) &= \\ &= \exp\{i(K_x(x + L) + K_y(y + L) + K_z(z + L))\}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Данное соотношение удовлетворяется, если:

$$\begin{aligned}\exp(iK_x L) &= 1, \\ \exp(iK_y L) &= 1, \\ \exp(iK_z L) &= 1,\end{aligned}\tag{5.30}$$

следовательно, значения волновых векторов должны подчиняться условиям:

$$\begin{aligned}K_x &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max}; \\ K_y &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max}; \\ K_z &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max}.\end{aligned}\tag{5.31}$$

Из (5.31) следуют два важных результата: компоненты волнового вектора фонона дискретны в обратном пространстве с шагом $2\pi/L$, и их максимальные значения выбираются из условий на границе зоны Бриллюэна:

$$\begin{aligned}K_x^{\max} &= \pm \frac{\pi}{d} = \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max} \Rightarrow n_{\max} = \frac{L}{2d} = \frac{M}{2}, \quad K_x^{\max} = \pm \frac{\pi M}{L}; \\ K_y^{\max} &= \pm \frac{\pi}{d} = \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max} \Rightarrow n_{\max} = \frac{L}{2d} = \frac{M}{2}, \quad K_y^{\max} = \pm \frac{\pi M}{L}; \\ K_z^{\max} &= \pm \frac{\pi}{d} = \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max} \Rightarrow n_{\max} = \frac{L}{2d} = \frac{M}{2}, \quad K_z^{\max} = \pm \frac{\pi M}{L}, \\ (2n_{\max})^3 &= N.\end{aligned}\tag{5.32}$$

Следовательно, всего число независимых значений каждой из компонент волновых векторов равно в точности числу атомов M в данном атомном ряду. Для всех компонент волновых векторов число разрешенных независимых значений будет составлять величину $M^3 = N$, т. е. равно числу элементарных ячеек. Тогда на объем $(2\pi/L)^3$ в K -пространстве приходится одно разрешенное значение вектора $\mathbf{K}$. Напротив, число разрешенных значений $\mathbf{K}$ в K -пространстве (для каждой фононной ветви), будет составлять величину

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3},\tag{5.33}$$

где $V = L^3$ — объем кристалла. Следовательно, весь объем зоны Бриллюэна можно представить себе состоящим из малых объемов $(2\pi/L)^3$, в каждом из которых содержится одно разрешенное состояние волнового вектора фонона $\mathbf{K}$, и число таких малых объемов, и, следовательно, *число дискретных разрешенных значений $\mathbf{K}$ будет в точности равно числу элементарных ячеек в кристалле* объемом V . Увеличение размеров кристалла просто увеличивает плотность состояний в зоне Бриллюэна. Конечно, условия Борна–Кармана реально неосуществимы. Однако это не представляет особых затруднений — до тех пор, пока не изучаются поверхностные эффекты.

Изменение волновых векторов в обратном пространстве ограничим пределами сферы с радиусом $K_{\max}$. Число собственных колебаний в интервале волновых векторов от K до $K + dK$ определяется объемом сферического слоя в K -пространстве $4\pi K^2 dK$ и составляет

$$g(\omega) d\omega = g(K) \frac{dK}{d\omega} d\omega = 4\pi K^2 \frac{V}{8\pi^3} \frac{dK}{d\omega} d\omega = \frac{V K^2}{2\pi^2} \frac{dK}{d\omega} d\omega. \quad (5.34)$$

В континуальном приближении выполняется

$$\omega = v_{\text{зв}} K, \quad (5.35)$$

где $v_{\text{зв}}$ — скорость звука. Тогда полное число мод в K -пространстве (5.33) можно рассчитать так (для одного типа поляризации):

$$\frac{(4\pi/3) K_{\max}^3}{(2\pi/L)^3} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} \frac{\omega_{\max}^3}{v_{\text{зв}}^3} = \frac{V}{6\pi^2} \frac{\omega_{\max}^3}{v_{\text{зв}}^3} = N. \quad (5.36)$$

Пользуясь определением (5.34) и (5.35), определим функцию плотности мод (для каждого типа поляризации):

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{\text{зв}}^3}. \quad (5.37)$$

Если в образце N элементарных ячеек, то, как показано выше, число мод также равно N , и из (5.36) можно определить максимальную частоту фононов в приближении Дебая:

$$\omega_{\max}^3 = \omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v_{\text{зв}}^3 N}{V} = 6\pi^2 v_{\text{зв}}^3 n, \quad (5.38)$$

где $n = N/V$ — концентрация атомов. Соотношением (5.38) задана *частота обрезания спектра* фононов в теории Дебая. Для модуля волнового вектора максимальной длины $\mathbf{K}_D$, соответствующего частоте ω_D , из (5.27) получим:

$$K_D = \frac{\omega_D}{v_{\text{зв}}} = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} = \sqrt[3]{6\pi^2 n}. \quad (5.39)$$

Функция плотности мод в дебаевском приближении и ее качественный «истинный» вид показаны на рис. 5.1. Если принять,

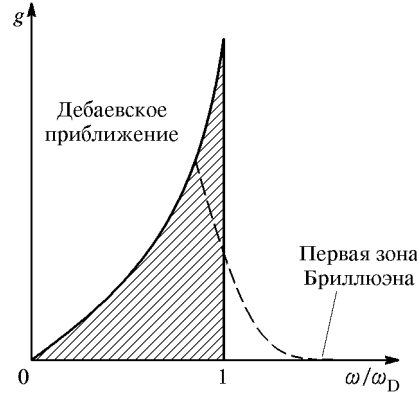


Рис. 5.1. Плотность мод $g(\omega)$ для моноатомной кубической решетки (одна фоновая акустическая ветвь)

что среднее значение скорости звука есть $v_{зв} = 5 \cdot 10^3$ м/с, и концентрация атомов имеет значение $n = 10^{29}$ м $^{-3}$, то из (5.38) и (5.39) следует:

$$\omega_D \approx 10^{14} \text{ рад/с}, \quad K_D \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} = 2 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}.$$

Пользуясь выражением для полной колебательной энергии (5.26) и функцией плотности мод (5.37) в предположении одинаковой скорости фононов для каждой из трех акустических ветвей, можем записать:

$$U = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / (k_B T)) - 1} \right) \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{зв}^3} d\omega. \quad (5.40)$$

Введем обозначения:

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}, \quad x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta}{T}, \quad (5.41)$$

где θ — температура Дебая — важный параметр в физике твердого тела, который, пользуясь соотношением (5.38), можно определить так:

$$\theta = \frac{\hbar v_{зв}}{k_B} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} = \frac{\hbar v_{зв}}{k_B} (6\pi^2 n)^{1/3}. \quad (5.42)$$

Тогда выражение для полной колебательной энергии (5.40), учитывая суммирование по трем акустическим ветвям, принимает вид

$$\begin{aligned} U &= \frac{3\hbar V}{2\pi^2 v_{3B}^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1} d\omega = \\ &= \frac{3V(k_B T)^4}{2\pi^2 v_{3B}^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \end{aligned} \quad (5.43)$$

где N — число атомов в образце.

Чтобы получить теплоемкость, необходимо продифференцировать первый из интегралов в (5.43) по температуре:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3\hbar^2 V}{2\pi^2 v_{3B}^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 \exp(\hbar\omega/(k_B T))}{(\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1)^2} d\omega = \\ &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Значения интеграла в (5.44) протабулированы. Типичное температурное поведение теплоемкости показано на рис. 5.2.

При очень низких температурах приближенное значение энергии в (5.43) можно получить, устремив верхний предел интеграла

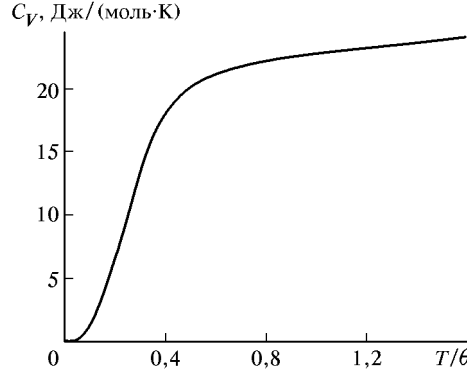


Рис. 5.2. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов согласно теории Дебая

в бесконечность (при $x_D \gg 1$ $x^3/(e^x - 1) \rightarrow x^3 e^{-x} \rightarrow 0$). Тогда получаем:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3! \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^4} = 3! \zeta(4). \quad (5.45)$$

Для записи (5.45) использовано представление

$$\int_0^{\infty} \frac{t^n dt}{e^t - 1} = n! \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{n+1}} = n! \zeta(n+1), \quad (5.46)$$

где $\zeta(n+1)$ — дзета-функция Римана. Так, $\zeta(4) = \pi^4/90$. Тогда интеграл (5.45) равен $\pi^4/15$. Подставляя это значение в (5.43), получим выражение для энергии:

$$U \approx \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta^3}, \quad T \ll \theta, \quad (5.47)$$

и для теплоемкости в низкотемпературном пределе:

$$C_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \approx 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (5.48)$$

Это — *закон T^3 Дебая*. Он хорошо выполняется при низких температурах, поскольку именно в этой области возбуждаются только низкоэнергетичные (длинноволновые) акустические фононы.

При $T \gg \theta$ воспользуемся приближенным разложением в ряд:

$$\int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \approx \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{(1 + x + \dots) - 1} = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T} \right)^3. \quad (5.49)$$

Подставляя результат (5.49) в (5.44) и принимая, что $N = N_A$, для теплоемкости в высокотемпературном пределе получим:

$$C_V = 3N_A k_B, \quad (5.50)$$

что, как и в теории Эйнштейна, соответствует закону Дюлонга и Пти.

Согласно рис. 5.2, область, в которой осуществляется закон T^3 , лежит ниже $0,1\theta$. Высокотемпературное асимптотическое значение теплоемкости составляет $24,94 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Отметим, что температура Дебая θ условно разделяет «квантово-механическую» и «классическую» области температурной зависимости физических свойств твердых тел. В первой из них в результате температурного возбуждения происходит изменение числа фононов, во второй — все фононы возбуждены. Это представление вполне справедливо для кристаллов с одним атомом в базисе, где могут возбуждаться только акустические фононы. Однако кристаллы, содержащие два и более атома в базисе, дополнительно обладают оптическими модами. Поэтому для них при температурах выше θ продолжает происходить возбуждение фононов, теперь уже оптического типа.

Из соотношения (5.42) для температуры Дебая θ следует, что последняя пропорциональна скорости звука и корню кубическому из плотности. В свою очередь, скорость звука обратно пропорциональна корню квадратному из плотности кристалла, поэтому она будет особенно велика у *кристаллов, построенных из легких атомов*. Например, скорость продольной волны в алмазе имеет рекордно высокое значение 1700 м/с. Соответственно, у таких кристаллов и температура Дебая должна быть особенно высокой. В табл. 5.1 приводятся значения температуры Дебая θ для некоторых кристаллов.

Таблица 5.1. Температура Дебая θ для некоторых кристаллов*

Кристалл	θ , К	Кристалл	θ , К	Кристалл	θ , К
Li	344	Fe	477	NaCl	275
Be	1481	Cu	347	KCl	230
Алмаз	2250	Ag	227	Al ₂ O ₃	1042
Na	156	I	109	CaF ₂	475
Al	433	Pb	105	FeS ₂	645

*Данные взяты из книги: Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник /Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Из табл. 5.1 видно, что для кристаллов, у которых $\theta < T_{\text{комн}}$, температуры больше комнатной являются сравнительно высокими. Поэтому для них отклонения от классических законов в этой области не слишком велики (большая часть или все фононы возбуждены). Однако при температурах порядка 100 К и ниже для всех этих кристаллов отклонение от закона Дюлонга–Пти становится очень заметным. Иначе обстоит дело для кристаллов с высокой характеристической температурой, особенно в случае алмаза. Для последнего комнатная температура является низкой, и ни о какой применимости классических законов не может быть и речи. Теплоемкость алмаза уже при комнатных температурах следует закону T^3 .

Следует отметить, что экспериментальные значения теплоемкости как одноатомных (Al, Cu, Ag, Pb, Zn, Ca, Tl, I, Cd, Na, ...) , так и многоатомных кристаллов (KBr, NaCl, CaF₂, FeS₂, ...) хорошо ложатся на единую кривую типа рис. 5.2 при правильном выборе параметра θ и, следовательно, максимальной частоты колебаний. Спектр колебаний решетки более сложных по строению кристаллов обогащается значительным количеством оптических мод, в результате чего они начинают определять теплоемкость кристалла, и теория Дебая к таким системам применя-

ется в сочетании с теорией теплоемкости Эйнштейна. Кроме того, в настоящее время большое внимание уделяется точности определения средней скорости звука $v_{зв}$ и значения температуры Дебая. Теория Дебая, как оказалось, имеет значение не только для изучения теплофизических свойств твердых тел, но и для практически всех разделов физики твердого тела.

При высоких температурах, приближающихся к температуре плавления, также возникают существенные отклонения от рассмотренных законов. В этом случае амплитуды колебаний атомов не малы, и пренебрежение квадратами смещений в выражении для квазиупругих сил уже не оправдано. Колебательное движение приобретает существенно ангармонический характер.

5.2. Ангармонические эффекты в кристаллах

Рассмотренная теория, в которой потенциальная энергия разлагается в ряд с точностью до членов, квадратичных по атомным смещениям, соответствует гармоническому приближению. Такое упрощение не позволяет рассматривать многие эффекты в кристаллах, которые определяются взаимодействием между гармоническими осцилляторами, и, как следствие, в гармоническом приближении отсутствуют объяснения:

- теплового расширения,
- зависимости упругих констант от температуры и давления,
- взаимодействия упругих волн между собой,

а также многих других ангармонических эффектов.

Ниже рассмотрим такие ангармонические эффекты, как тепловое расширение и теплопроводность.

5.2.1. Тепловое расширение Рассмотрим потенциальную энергию классического осциллятора с учетом ангармонических членов. Если бы атомы совершали только симметричные (гармонические) колебания относительно положения равновесия, то тепловое расширение было бы невозможно. Расширение кристаллов можно объяснить, только допуская асимметричность сил, действующих на атом, выведенный из положения равновесия. Обращаясь к гл. 3, можно заключить, что взаимодействия между атомами при конечных температурах *обязательно* будут иметь ангармонический характер, поскольку притяжение и отталкивание имеют существенно различную природу, благодаря чему кривая потенциала межатомного взаимодействия приобретает асимметричный вид.

Обозначая через x смещение атома из положения равновесия, для потенциальной энергии межатомного взаимодействия можно записать:

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4, \quad (5.51)$$

где c, g, f — положительные константы. Среднее значение смещения вычислим, используя функцию распределения Больцмана

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-U(x)/(k_B T)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(U(x)/(k_B T)) dx}. \quad (5.52)$$

Обычно анггармонические члены малы, поэтому можно разложить подынтегральные функции в ряд:

$$\exp\left(\frac{1}{k_B T}(gx^3 + fx^4)\right) \approx 1 + \frac{1}{k_B T}gx^3 + \frac{1}{k_B T}fx^4 + \dots \quad (5.53)$$

Подставляя (5.53) в (5.52), получим в числителе

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx &\approx \\ &\approx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) \left(x + \frac{g}{k_B T}x^4 + \frac{f}{k_B T}x^5\right) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) dx + \frac{g}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) dx + \\ &\quad + \frac{f}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} x^5 \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) dx = I_1 + I_2 + I_3 \end{aligned} \quad (5.54)$$

и в знаменателе

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx \approx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) dx = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{c}}. \quad (5.55)$$

При записи (5.54) квадратичный гармонический член оставлен в экспоненте. Интегралы I_1 и I_3 в (5.54) берутся элементарно и при подстановке пределов обращаются в нуль. Интеграл I_2 — табличный, в результате выражение (5.54) имеет вид

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx \approx \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{g}{\sqrt{c^5}} (k_B T)^{3/2}. \quad (5.56)$$

Применяя (5.56) и (5.55), для средней величины смещения получим:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T. \quad (5.57)$$

Тогда коэффициент линейного теплового расширения можно вычислить, используя (5.57) и руководствуясь формулой

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{\langle x \rangle}{T} = \frac{3gk_B}{4c^2}. \quad (5.58)$$

Следовательно, коэффициент линейного расширения пропорционален коэффициенту при ангармоническом кубическом члене в разложении (5.51). Обратная пропорциональность квадрату силовой константы s в (5.58) дает основания полагать, что кристаллы с более жесткими межатомными связями должны иметь меньшие коэффициенты теплового расширения. Обычный порядок величины $\alpha_l \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Для изотропных твердых тел и кубических кристаллов взаимосвязь между коэффициентами линейного теплового α_l и объемного α_V расширения может быть получена из очевидных соображений:

$$\begin{aligned} V &= l^3, \\ \Delta V &= 3l^2 \Delta l, \\ \alpha_V &= \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{3l^2}{l^3} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} = 3\alpha_l. \end{aligned} \quad (5.59)$$

5.2.2. Уравнение состояния твердого тела. Взаимосвязь между теплоемкостью и тепловым расширением. Для установления соотношения между объемом V , температурой T и давлением p — уравнения состояния твердого тела — воспользуемся термодинамическими определениями внутренней энергии $U(V, S)$, свободной энергии $F(V, T)$ и их полных дифференциалов:

$$\begin{aligned} dU(V, S) &= TdS - pdV, \\ F(V, T) &= U - TS, \\ dF(V, T) &= TdS - pdV - SdT - TdS = -pdV - SdT, \end{aligned} \quad (5.60)$$

$$F = - \int_0^T \frac{U}{T} dT.$$

Термодинамический потенциал — внутреннюю энергию $U(V, S)$ — обычно применяют для описания адиабатически-изохорных процессов, свободную энергию $F(V, T)$ — для описания изотермически-изохорических процессов.

Из (5.60) можно получить выражения для энтропии S :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (5.61)$$

и давления p :

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (5.62)$$

Соотношение (5.62) представляет собой уравнение состояния в общем виде.

Свободную энергию можно представить в виде суммы энергии статической решетки $U_0(V)$ и энергии, отвечающей колебательным движениям атомов (4.2). Тогда, используя (5.62), получим:

$$p = - \frac{dU_0}{dV} - \sum_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/(k_B T)) - 1} \right) \hbar \frac{d\omega_i}{dV}. \quad (5.63)$$

Е. Грюнайзен предположил, что, если кристалл испытывает расширение (относительное увеличение объема $\Delta V/V$), то пропорционально $\Delta V/V$ уменьшаются частоты каждой из акустических колебательных мод с волновым вектором $\mathbf{K}$:

$$\omega_i(\mathbf{K}) = \omega_{i0}(\mathbf{K}) \left(1 - \gamma_i(\mathbf{K}) \frac{\Delta V}{V} \right). \quad (5.64)$$

Коэффициентами пропорциональности служат величины $\gamma_i(\mathbf{K})$, которые имеют различное значение для той или иной моды. Тогда, используя (5.64), можно получить:

$$\gamma_i = - \frac{V}{\omega_i} \frac{d\omega_i}{dV} = - \frac{d \ln \omega_i}{d \ln V}. \quad (5.65)$$

Тогда уравнение состояния, с учетом (5.65), имеет вид

$$p + \frac{dU_0}{dV} = \frac{1}{V} \sum_i \gamma_i \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_i + \frac{\hbar \omega_i}{\exp(\hbar\omega_i/(k_B T)) - 1} \right). \quad (5.66)$$

В приближении модели Дебая, используя (5.43) и (5.60), запишем выражение для свободной энергии:

$$F = N \left(u_0(v) + 9nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{x_D}{\theta}} \left(\frac{1}{2} x + \ln(1 - e^{-x}) \right) x^2 dx \right), \quad (5.67)$$

где $u_0(v) = U_0/N$, $v = V/N$, $n = N/V$, а переменная x дается формулой (5.41). Из (5.67) можно заключить, что колебательный вклад в свободную энергию $(F - Nu_0(v))$ является функцией от объема и температуры. В общем виде эту функцию представим так:

$$\varphi(V, T) = F - Nu_0(v) = T\eta\left(\frac{T}{\theta}\right), \quad (5.68)$$

где $\eta(T/\theta)$ — функция одного аргумента, а температура Дебая зависит от изменения объема, т.е. $\eta = \eta(T/\theta(V))$. Запишем вспомогательное соотношение:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \ln \theta}\right)_T &= \left(\theta \frac{\partial \eta}{\partial \theta}\right)_T = \left(\theta \frac{\partial \eta}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_T = \\ &= \left(-\theta \frac{T}{\theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \theta} \eta'\right)_T = -\frac{T}{\theta} \eta' = -\left(\frac{\partial \eta}{\partial \ln T}\right)_V. \end{aligned} \quad (5.69)$$

Дифференцируя (5.68) с учетом (5.69), получим:

$$\left(\frac{\partial \varphi(V, T)}{\partial V}\right)_T = -\frac{\gamma}{V} \left(\frac{\partial \varphi(V, T)}{\partial \ln \theta}\right)_T = \frac{\gamma T}{V} \left(-\frac{\partial \eta}{\partial \ln T}\right)_V, \quad (5.70)$$

где введено обозначение *параметра Грюнрайзена*:

$$\gamma = -\frac{V}{\omega_D} \frac{d\omega_D}{dV} = -\frac{d \ln \omega_D}{d \ln V} = -\frac{V}{\theta} \frac{d\theta}{dV} = -\frac{d \ln \theta}{d \ln V}. \quad (5.71)$$

Используя взаимосвязь (5.68), запишем:

$$\left(\frac{\partial \varphi(V, T)}{\partial V}\right)_T = \frac{\gamma}{V} \left(T \left(\frac{\partial \varphi(V, T)}{\partial T}\right)_V - \varphi(V, T)\right). \quad (5.72)$$

С помощью (5.67) найдем явный вид колебательного вклада в свободную энергию $(F - Nu_0(v))$ и, подставляя в (5.72), получим:

$$\left(\frac{\partial (F - Nu_0(v))}{\partial V}\right)_T = \frac{\gamma}{V} \left(T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - F + Nu_0(v)\right). \quad (5.73)$$

Воспользуемся определением (5.60), чтобы записать связь

$$U = F - TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (5.74)$$

Приведем (5.73) к виду

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + \frac{du_0(v)}{dv} = \gamma \frac{U_{\text{кол}}}{V}, \quad (5.75)$$

где $U_{\text{кол}} = U - N u_0(v)$ — колебательная часть внутренней энергии. Обращаясь к (5.60), представим (5.75) в виде

$$p + \frac{dU_0}{dV} = \gamma \frac{U_{\text{кол}}}{V}. \quad (5.76)$$

Соотношение (5.76) называется *уравнением состояния Ми-Грюнайзена*. Дифференцируя (5.76) по температуре, получим:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_V = \gamma \frac{C_V}{V}. \quad (5.77)$$

Используя (5.77), выражение для объемного коэффициента теплового расширения (5.59) и известное термодинамическое соотношение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1,$$

запишем:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} = \chi_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (5.78)$$

где

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.79)$$

— изотермическая сжимаемость — величина, обратная изотермическому упругому модулю всестороннего сжатия B (3.29). Окончательно термодинамическое соотношение Грюнайзена, связывающее теплоемкость и тепловое расширение в кубических кристаллах, имеет вид

$$\alpha_V = \frac{\chi_T \gamma}{V} C_V. \quad (5.80)$$

Если принять, что χ_T и V слабо зависят от температуры, из (5.80) следует:

$$\frac{\alpha_V}{C_V} = \text{const.} \quad (5.81)$$

Этот факт был установлен Е. Грюнайзеном в 1908 г. Правило (5.81) хорошо выполняется для кристаллов с простой структурой. Из (5.81) следует, что температурные зависимости коэффициента теплового расширения и теплоемкости должны быть подобными.

5.2.3. Теплопроводность. Запишем уравнение переноса потока тепла Q в длинном стержне, в котором создан градиент температур:

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (5.82)$$

где κ — коэффициент теплопроводности, Q — энергия, проходящая через поперечное сечение стержня в единицу времени. Механизм переноса энергии является диффузионным: частицы, переносящие энергию — фононы, при движении от более нагретого к менее нагретому концу образца претерпевают многочисленные столкновения с решеткой.

Пусть частицы, переносящие энергию (в данном случае фононы), движутся вдоль оси X . Если рассматривать случай теплового равновесия, то число частиц, пересекающих за 1 с единичную площадку, перпендикулярную оси X , вправо и влево, будет одинаковым и равным $(1/2)n\langle|v_x|\rangle$, где n — концентрация частиц, v_x — компонента скорости, угловые скобки означают усреднение по ансамблю. Если c — теплоемкость, отнесенная к одной частице, то при движении из области с локальной температурой $T + \Delta T$ в область с локальной температурой T частица потеряет энергию, равную $c\Delta T$. Если изменение температуры ΔT происходит на расстоянии длины свободного пробега частицы λ , то можно записать:

$$\Delta T(x) = \frac{dT}{dx} \lambda = \frac{dT}{dx} v_x \tau, \quad (5.83)$$

где τ — среднее время между столкновениями. Полный поток тепла, создаваемый движением частиц в обоих направлениях, определяется так:

$$Q = -n\langle v^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} n v^2 c \tau \frac{dT}{dx}. \quad (5.84)$$

Поскольку в модели Дебая скорость всех фононов одинакова, (5.84) можно представить так:

$$Q = -\frac{1}{3} C v_{\text{зв}} \lambda \frac{dT}{dx}, \quad (5.85)$$

где $C \equiv n c$ — теплоемкость, $v_{\text{зв}}$ — скорость звука в кристалле. Сравнивая (5.85) и (5.82), для коэффициента теплопроводности получаем:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v_{\text{зв}} \lambda. \quad (5.86)$$

Итак, теплопроводность, связанная с фононами, тем больше, чем больше теплоемкость, скорость звука и длина свободного пробега фононов.

Средняя длина свободного пробега фононов определяется в основном двумя процессами: рассеянием на дефектах решетки; рассеянием фононов на фононах (фонон-фононным взаимодействием).

Если бы силы взаимодействия между атомами были бы чисто гармоническими, никакого механизма фонон-фононного взаимодействия не существовало бы, и средняя длина свободного пробега определялась бы только отражениями фононов от граничных поверхностей кристалла и рассеянием на дефектах решетки. Ясно, что чем ниже температура, тем больше относительный вклад последнего из механизмов рассеяния в силу уменьшения анггармонизма колебаний кристаллической решетки (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Теплоемкость, коэффициент теплового расширения и средняя длина свободного пробега фононов в кварце и NaCl при различных температурах

Кварц (вдоль оси Z)	0 °C	2,00	0,13	40
	−190 °C	0,55	0,50	540
NaCl	0 °C	1,88	0,07	23
	−190 °C	1,00	0,27	100

Теория фонон-фононного взаимодействия достаточно сложна. Одним из ее результатов является обратная пропорциональность длины свободного пробега температуре:

$$\lambda \sim \frac{1}{T}. \quad (5.87)$$

Этот факт согласуется с экспериментом при высоких температурах. Качественное объяснение зависимости (5.87) следует из того, что функция распределения Планка для фононов (5.15) при высоких температурах приводит к пропорциональности числа фононов абсолютной температуре:

$$n = \left(\frac{1}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1} \right)_{T \rightarrow \infty} \approx \frac{k_B}{\hbar\omega} T. \quad (5.88)$$

Частота столкновения данного фонона с другими должна быть пропорциональна их числу. Тогда, напротив, длина свободного пробега будет обратно пропорциональной их числу, и выполнение соотношения (5.87) правомочно.

При низких температурах число фононов убывает согласно экспоненциальному закону, и средняя длина пробега увеличивается

при уменьшении температуры также по экспоненциальному закону:

$$\lambda \sim \exp\left(\frac{\theta}{2T}\right), \quad (5.89)$$

где θ — температура Дебая.

Совершенные диэлектрические кристаллы могут обладать столь же высокой теплопроводностью, что и металлы, где дополнительным источником переноса тепловой энергии являются свободные электроны. Синтетический сапфир (Al_2O_3) имеет одно из самых высоких значений теплопроводности $2 \cdot 10^4 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Максимум теплопроводности сапфира оказывается выше максимума для меди, равного $5 \cdot 10^3 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Задачи

5.1. Определить среднюю энергию гармонического осциллятора согласно классической теории.

5.2. Вычислить среднюю энергию осциллятора при данной температуре T для случая, когда распределение энергии осцилляторов подчиняется статистике Больцмана. Рассмотреть переход при $T \rightarrow \infty$.

5.3. Показать, что выражение для средней энергии классической системы может быть записано в виде $\overline{E} = k_{\text{в}} T^2 d(\ln Z)/dT$, где Z — интеграл состояния, который равен

$$Z = \iint \exp(-E(p, q)/(k_{\text{в}} T)) dp dq,$$

p — импульс, q — координата.

5.4. Получить выражения для низкотемпературной решеточной теплоемкости одномерного и двумерного кристаллов.

5.5. Определить характеристическую температуру θ меди, если сжимаемость $0,76 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, а постоянная решетки $3,61 \text{ \AA}$.

5.6. Найти направления в тригональном кристалле, в которых коэффициент теплового расширения равен нулю. Компоненты тензора теплового расширения равны: $\beta_{11} = \beta_{22} = -5,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\beta_{33} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Г л а в а 6

УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

При анализе упругих свойств кристаллов будем считать кристалл однородной непрерывной средой, не учитывая дискретности его строения. Данное приближение называется *континуальным* и соответствует фононному спектру, взятому при $\mathbf{K} \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$) (*длинноволновое приближение*). Соответственно, это приближение оправданно при длинах упругих волн, превышающих 10^{-6} см, что много больше межатомных расстояний, и частотах менее $10^{11} \leftrightarrow 10^{12}$ Гц.

Эта область частот имеет большое значение для физики твердого тела. Ультразвуковые волны используют для измерения упругих постоянных, изучения дефектов строения и ангармонизма кристаллической решетки, электронной структуры металлов и сверхпроводников. Существуют многочисленные технологические применения волн ультразвуковых частот: ультразвуковая дефектоскопия, сварка и очистка металлов, изготовление эмульсий и т. д.

Ряд уникальных (упругих и пьезоэлектрических) свойств кристаллов нашел широкое применение в пьезотехнике и акустоэлектронике.

6.1. Малые деформации упругой сплошной среды

При деформации упругой сплошной среды, как изотропной, так и анизотропной, ее частицы смещаются из своих первоначальных положений. Пусть частица, находившаяся до деформации в точке, определяемой радиусом-вектором $\mathbf{r}$ с координатами x_i ($i = 1, 2, 3$), после деформации оказывается в положении $\mathbf{r}'$ с координатами x'_i . Введем *вектор смещения*:

$$\mathbf{u} = \mathbf{r}' \leftrightarrow \mathbf{r}, \quad u_i = x'_i \leftrightarrow x_i, \quad (6.1)$$

задающий абсолютную деформацию среды. Очевидно, что задание во всем объеме твердого тела векторного поля $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ полностью определит деформированное состояние. Однако удобнее использовать относительные величины, также характеризующие деформированное состояние и определенным образом связанные с (6.1). Условимся, что все деформации твердого тела рассматриваются в пределах выполнения закона Гука: *в упругом твердом теле де-*

формация прямо пропорциональна напряжению. Считаем также, что деформационные циклы обратимы. Для того, чтобы представить себе деформацию упругой среды, рассмотрим частицу вместе с некоторой бесконечно малой окрестностью. Тогда можно разложить деформацию на три движения:

- 1) поступательное движение частицы вместе с окрестностью из точки $\mathbf{r}$ в точку $\mathbf{r}'$;
- 2) поворот окрестности как целого твердого тела вокруг некоторой оси, проходящей через частицу (точку $\mathbf{r}'$);
- 3) собственно деформацию, т.е. такое перемещение одних частиц окрестности относительно других, при котором изменяются расстояния между частицами.

Поступательное перемещение частицы вместе с окрестностью определяется вектором $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Остальные два перемещения задаются производными вектора смещения по координатам.

Пусть внутри недеформированного твердого тела задана ортогональная ортонормированная система координат, определяемая

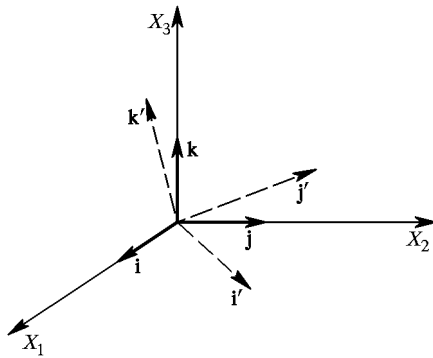


Рис. 6.1. Координатные оси для описания упругой деформации

тройкой единичных векторов $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ (рис. 6.1). Предположим, что в результате малой однородной деформации, при которой все элементарные объемы кристалла деформируются одинаково, данная тройка векторов изменила свою ориентацию, и длина каждого из векторов также изменилась, в результате чего образовалась новая тройка векторов $\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}'$, в общем случае не ортогональных и не единичных.

Рассмотрим простейший случай равномерного изменения размера кристаллического образца вдоль оси $X(X_1)$ (рис. 6.2). Вектор смещения точки вдоль этой оси будет пропорционален радиусу-вектору $\mathbf{r}$, длина которого в данном случае равна x . Тогда можно записать:

$$\frac{u_x}{x} = \frac{u_1}{x} = \frac{\Delta l}{l}, \quad (6.2)$$

где $l, \Delta l$ — абсолютное значение и относительное изменение размера образца вдоль оси X . Соотношение (6.2) можно переписать так:

$$u_x = e_{xx}x, \quad u_1 = e_{11}x. \quad (6.3)$$

Для произвольных бесконечно малых приращений коэффициент пропорциональности в (6.3) будет равен

$$\epsilon_{11} = \frac{\partial u_x}{\partial x} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}. \quad (6.4)$$

Эта величина определяет *относительное растяжение* образца

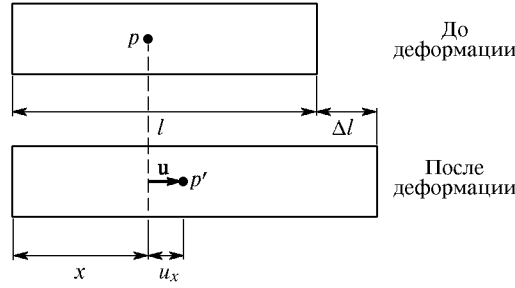


Рис. 6.2. Однородная деформация растяжения

вдоль оси x . Соответствующие относительные растяжения образца вдоль осей y и z могут быть записаны в виде

$$\epsilon_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial y}, \quad \epsilon_{33} = \frac{\partial u_3}{\partial z}. \quad (6.5)$$

Для описания сдвиговых деформаций выделим внутри образца малый (элементарный) объем, который в результате воздействия изменяется так, что меняются углы между его ребрами (рис. 6.3).

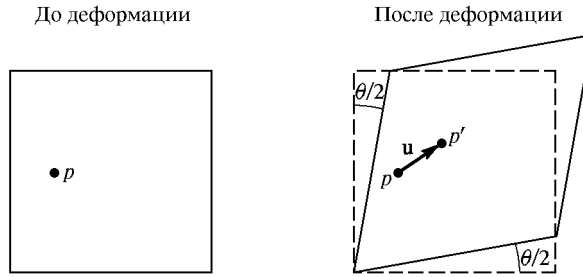


Рис. 6.3. Однородная деформация сдвига

При такой деформации кубик может превратиться в параллелепипед. Проекции вектора смещения на оси x и y можно выразить так:

$$\operatorname{tg} \left(\frac{\theta}{2} \right) = \frac{u_1}{y}, \quad \operatorname{tg} \left(\frac{\theta}{2} \right) = \frac{u_2}{x}, \quad (6.6)$$

или, при малых углах деформации

$$u_1 = \frac{\theta}{2}y, \quad u_2 = \frac{\theta}{2}x. \quad (6.7)$$

Таким образом, деформацию сдвигового типа можно описать с помощью соотношений вида

$$u_1 = e_{12}y, \quad u_2 = e_{21}x, \quad (6.8)$$

где

$$e_{12} = e_{21} = \frac{\theta}{2}. \quad (6.9)$$

Используя (6.9), эти величины, аналогично (6.5), можно представить так:

$$e_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial y} = \frac{\partial u_1}{\partial x_2}, \quad e_{21} = \frac{\partial u_2}{\partial x} = \frac{\partial u_2}{\partial x_1}. \quad (6.10)$$

Предположим, однако, что смещения (6.7) имеют несколько иной вид:

$$u_1 = \frac{\theta}{2}y, \quad u_2 = \frac{\theta}{2}x. \quad (6.11)$$

Хотя соотношения (6.11) напоминают (6.7), при таком перемещении элементарный объем претерпевает простой поворот на угол $\theta/2$ (рис. 6.4).

При этом относительное положение атомов вещества не меняется. Нужно исключить чистое вращение из определения дефор-

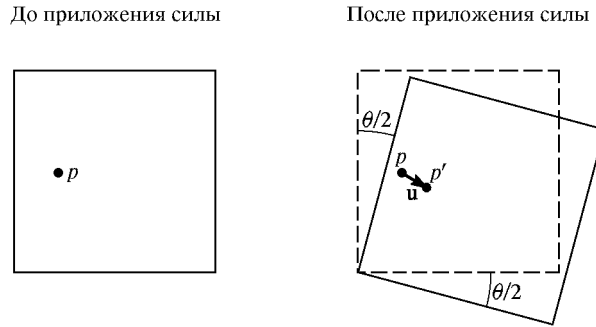


Рис. 6.4. Однородный поворот. Деформаций нет

мации сдвига. Указанием может служить то, что, если $\partial u_1/\partial y$ и $\partial u_2/\partial x$ равны по величине и противоположны по знаку, никакой

деформации нет. Этому условию можно удовлетворить с помощью определения

$$e_{12} = e_{21} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_2}{\partial x} \right). \quad (6.12)$$

Для других *сдвиговых деформаций*, аналогично (6.12), можем записать:

$$\begin{aligned} e_{13} = e_{31} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial x} \right), \\ e_{23} = e_{32} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (6.13)$$

В общем случае, когда присутствуют оба типа деформации, можно представить и величины (6.4)–(6.5), и величины (6.12)–(6.13) одним соотношением

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (6.14)$$

где индексы i, j пробегают значения от 1 до 3, $x_1 \equiv x$, $x_2 \equiv y$, $x_3 \equiv z$. Определение (6.14) представляет симметричный *тензор бесконечно малых деформаций*, имеющий 6 независимых компонент.

Подсчитаем относительное изменение элементарного объема в окрестности точки $\mathbf{r}$ при деформации. Используя (6.1), можно записать:

$$u_i(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r}) + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \delta x_k = u_i(\mathbf{r}) + e_{ik} \delta x_k, \quad (6.15)$$

либо в векторной форме:

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{r}'_i &= \delta \mathbf{r}_i + e_{ik} \delta \mathbf{r}_k, \\ \delta \mathbf{r}'_1 &= (1 + e_{11}) \delta \mathbf{r}_1 + e_{12} \delta \mathbf{r}_2 + e_{13} \delta \mathbf{r}_3, \\ \delta \mathbf{r}'_2 &= e_{12} \delta \mathbf{r}_1 + (1 + e_{22}) \delta \mathbf{r}_2 + e_{23} \delta \mathbf{r}_3, \\ \delta \mathbf{r}'_3 &= e_{13} \delta \mathbf{r}_1 + e_{23} \delta \mathbf{r}_2 + (1 + e_{33}) \delta \mathbf{r}_3 \end{aligned} \quad (6.16)$$

Принимая, что $|\delta \mathbf{r}_1| = |\delta \mathbf{r}_2| = |\delta \mathbf{r}_3| = 1$, получаем, что после деформации единичный куб $\delta V = 1$ с ребрами $\delta \mathbf{r}_1$, $\delta \mathbf{r}_2$, $\delta \mathbf{r}_3$, будет

иметь объем

$$\begin{aligned} \delta V' &= \delta \mathbf{r}'_1 [\delta \mathbf{r}'_2, \delta \mathbf{r}'_3] = \\ &= \begin{vmatrix} 1 + e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{12} & 1 + e_{22} & e_{23} \\ e_{13} & e_{23} & 1 + e_{33} \end{vmatrix} \delta V \approx \\ &\approx (1 + e_{11} + e_{22} + e_{33}) \delta V. \end{aligned} \quad (6.17)$$

При записи (6.17) были опущены все члены, кроме линейных. Тогда относительное изменение объема (*объемное расширение*) можно представить так:

$$\Delta = \frac{\delta V' \Leftrightarrow \delta V}{\delta V} \approx e_{11} + e_{22} + e_{33}, \quad (6.18)$$

т.е. как сумму диагональных компонент тензора деформации. При всестороннем сжатии объемное расширение считают отрицательным.

6.2. Механические напряжения

При деформации кристалла возникают силы упругости, стремящиеся восстановить начальную конфигурацию. В результате в твердом теле появляются *механические напряжения*, которые определяют как силы, действующие на единичные площадки внутри кристалла. В твердых телах возможны как нормальные (сила дей-

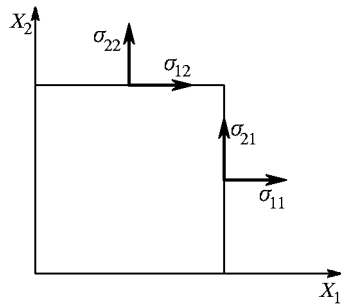


Рис. 6.5. Компоненты напряжений в твердом теле

ствует перпендикулярно на единичную площадку), так и сдвиговые, или тангенциальные, напряжения (действующая сила лежит в плоскости единичной площадки). Для анизотропного твердого тела следует различать 9 компонент *тензора напряжений* σ_{ij} . На рис. 6.5 показан элементарный объем в виде куба с гранями единичной площади и компонентами напряжений. Приняты обозначения: первый индекс соответствует координатной оси, вдоль которой направлена сила, второй индекс — оси, задающей ориентацию единичной площадки, к которой приложена сила. Например, величина σ_{11} обозначает компоненту силы, действующую вдоль оси X_1 на единичную площадку, перпендикулярную этой оси, величина σ_{12} — компоненту силы,

действующую вдоль оси X_1 на единичную площадку, перпендикулярную к оси X_2 и т. п. Компоненты $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ являются *нормальными напряжениями*, $\sigma_{12}, \sigma_{21}, \sigma_{13}, \sigma_{31}, \sigma_{23}, \sigma_{32}$ — *сдвиговыми* (тангенциальными) *напряжениями*.

Покажем, что тензор напряжений симметричен. Для этого достаточно рассмотреть проекцию элементарного объема, находящегося в равновесии внутри однородного твердого тела, на плоскость X_1X_2 (рис. 6.6).

Если предположить, например, что $\sigma_{12} > \sigma_{21}$, то, очевидно, возникает вращающий механический момент, стремящийся повернуть элементарный объем по часовой стрелке. Однако элемен-

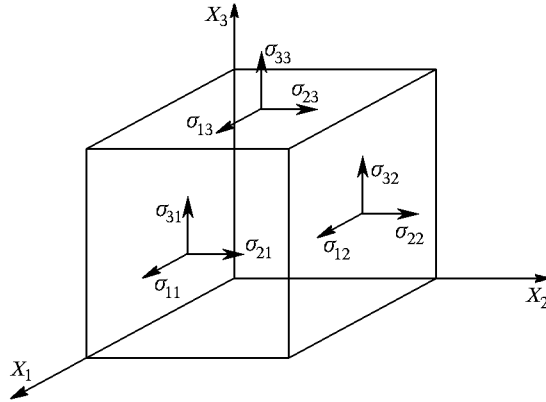


Рис. 6.6. К доказательству симметричности тензора напряжений

тарный объем внутри напряженного твердого тела должен оставаться в равновесии. Следовательно, необходимо, чтобы выполнялись условия $\sigma_{12} = \sigma_{21}, \sigma_{13} = \sigma_{31}, \sigma_{23} = \sigma_{32}$, или, в общем случае, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Следовательно, в общем случае тензор напряжений имеет 6 независимых компонент.

6.3. Закон Гука и упругие постоянные кристаллов

Будем предполагать, что закон Гука справедлив для любого элементарного объема однородного твердого тела, т. е. что напряжения всюду пропорциональны деформациям. Согласно закону Гука, каждая компонента напряжений линейно связана с каждой компонентой деформации. Эти соотношения в явном виде образуют систему линейных уравнений с 81 коэффициентами, которые называются *постоянными упругой жесткости*, или модулями упругости:

$$\begin{aligned}
\sigma_{11} &= C_{1111}e_{11} + C_{1122}e_{22} + C_{1133}e_{33} + C_{1123}e_{23} + C_{1113}e_{13} + C_{1112}e_{12}, \\
\sigma_{22} &= C_{2211}e_{11} + C_{2222}e_{22} + C_{2233}e_{33} + C_{2223}e_{23} + C_{2213}e_{13} + C_{2212}e_{12}, \\
\sigma_{33} &= C_{3311}e_{11} + C_{3322}e_{22} + C_{3333}e_{33} + C_{3323}e_{23} + C_{3313}e_{13} + C_{3312}e_{12}, \\
\sigma_{23} &= C_{2311}e_{11} + C_{2322}e_{22} + C_{2333}e_{33} + C_{2323}e_{23} + C_{2313}e_{13} + C_{2312}e_{12}, \\
\sigma_{13} &= C_{1311}e_{11} + C_{1322}e_{22} + C_{1333}e_{33} + C_{1323}e_{23} + C_{1313}e_{13} + C_{1312}e_{12}, \\
\sigma_{12} &= C_{1211}e_{11} + C_{1222}e_{22} + C_{1233}e_{33} + C_{1223}e_{23} + C_{1213}e_{13} + C_{1212}e_{12}.
\end{aligned} \tag{6.19}$$

Ясно, что в силу симметрии тензоров деформаций и напряжений, равны между собой компоненты вида $C_{ijkl} = C_{ijlk} = C_{jikl} = C_{jilk}$, благодаря чему в (6.19) остается 36 независимых компонент C_{ijkl} . В свернутом виде система уравнений (6.19) может быть компактно записана, если применить правило суммирования Эйнштейна по дважды повторяющемуся индексу:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} e_{kl} = C_{ijkl} e_{kl}. \tag{6.20}$$

Далее, также как и в (6.20), по дважды повторяющемуся индексу подразумевается суммирование. Коэффициенты C_{ijkl} в (6.20) образуют тензор 4 ранга. Размерность величин $[C] = [\text{Н/м}^2] = [\text{Па}]$. Важнейшим следствием соотношений (6.19) и (6.20) является то, что напряжения и деформации не обязательно совпадают по направлению, причем нормальные деформации могут вызывать сдвиговые напряжения, и наоборот.

В силу симметрии тензоров деформации и напряжений ясно, что можно использовать более экономную форму записи, если принять соглашение, что парные индексы могут быть записаны в матричной форме так (*обозначения Фохта*):

$$\begin{aligned}
11 &\Leftrightarrow 1, \\
22 &\Leftrightarrow 2, \\
33 &\Leftrightarrow 3, \\
23, 32 &\Leftrightarrow 4, \\
13, 31 &\Leftrightarrow 5, \\
12, 21 &\Leftrightarrow 6.
\end{aligned} \tag{6.21}$$

Тогда уравнения (6.20) в матричной форме примут вид

$$\sigma_{\alpha} = C_{\alpha\beta} e_{\beta}; \quad \alpha, \beta = 1, \dots, 6. \tag{6.22}$$

Закон Гука может быть представлен иначе: каждая компонента деформации линейно связана с каждой компонентой напряжений:

$$e_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}. \quad (6.23)$$

Коэффициенты S_{ijkl} в (6.23) образуют тензор 4 ранга и называются *упругими податливостями*. Размерность этих величин $[S] = [M^2/H]$. Закон Гука в форме (6.20) обычно применяют для описания процессов в условиях *постоянства деформаций*, или в *механически зажатом кристалле*. Форма (6.23) применяется в условиях свободных деформаций кристалла (*кристалл механически свободен*) и малости механических напряжений.

Найдем плотность упругой энергии твердого тела, подвергнутого механическому напряжению. Для случая, когда изотропное упругое тело с жесткостью k под действием силы F деформировано на величину x , работа, затраченная на такую деформацию, может быть вычислена с помощью известного соотношения:

$$w = \frac{1}{2}kx^2. \quad (6.24)$$

Аналогично для анизотропного твердого тела плотность упругой потенциальной энергии, запасенной за счет внутренних напряжений в материале в любой его единице объема, может быть представлена так:

$$W = \frac{1}{2}C_{ijkl}e_{ij}e_{kl}. \quad (6.25)$$

Дифференцируя (6.25) по деформации, можно получить выражение для тензора напряжений (6.20):

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\partial W}{\partial e_{ij}} = \frac{1}{2} \left(C_{ijkl}e_{kl} + C_{ijkl}e_{ij} \frac{\partial e_{kl}}{\partial e_{ij}} \right) = \\ &= \frac{1}{2} (C_{ijkl}e_{kl} + C_{ijkl}e_{ij}\delta_{ki}\delta_{lj}) = C_{ijkl}e_{kl}, \end{aligned} \quad (6.26)$$

где δ_{ik} — символ Кронекера.

Дважды дифференцируя по деформации соотношение (6.25) или один раз — соотношение (6.26), получим определение тензора упругих постоянных:

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial e_{kl}} = \frac{\partial^2 W}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}}. \quad (6.27)$$

Из соотношения (6.27) следует, что порядок дифференцирования не важен, благодаря чему пары индексов ij и kl могут быть переставлены без изменения тензора C_{ijkl} . Данное обстоятельство уменьшает число независимых компонент тензора, так что, например, $C_{1233} = C_{3312}$ и т. п. В результате в самом общем случае низкосимметричных кристаллов тригональной симметрии вместо 36 остается 21 независимая компонента тензора упругости.

6.4. Упругие постоянные и упругий модуль всестороннего сжатия кубических кристаллов

Число независимых упругих постоянных зависит от точечной симметрии, и для самых высокосимметричных кристаллов — кубических — минимально и равно трем: C_{11} , C_{12} , C_{44} . Для доказательства представим в явном виде плотность упругой энергии:

$$W = \frac{1}{2}C_{ijkl}e_{ij}e_{kl} = \frac{1}{2}(C_{1111}e_{11}^2 + C_{2222}e_{22}^2 + C_{3333}e_{33}^2 + \\ + 2C_{1112}e_{11}e_{12} + \dots + 2C_{1122}e_{11}e_{22} + \dots + 4C_{2323}e_{23}^2 + \dots). \quad (6.28)$$

Координатные оси X (X_1), Y (X_2), Z (X_3) в кубических кристаллах эквивалентны, поскольку переводятся одна в другую действием элементов симметрии, например осью симметрии третьего порядка (четыре таких оси непременно присутствуют в любой из групп симметрии кубических кристаллов). Физические свойства вдоль эквивалентных направлений также должны быть одинаковы. Например, должна быть одинакова жесткость на растяжение как в направлении оси X , так и осей Y и Z . Следовательно, если изменить определения осей в выражении (6.28), энергия измениться не должна. Поэтому для кубического кристалла должны выполняться равенства

$$C_{1111} = C_{2222} = C_{3333}. \quad (6.29)$$

Кубический кристалл симметричен при отражении относительно любой плоскости симметрии, перпендикулярной любой из осей координат. Ничего не должно измениться, если заменить, например, $y \rightarrow \Leftrightarrow y$. Но такое изменение меняет компоненту деформации $e_{xy} \rightarrow \Leftrightarrow e_{xy}$, так как перемещение в направлении $+y$ теперь должно происходить в направлении $\Leftrightarrow y$. Чтобы при этом не изменялась энергия кристалла, C_{1112} должно превратиться в $\Leftrightarrow C_{1112}$. Однако отраженный кристалл не отличается от начального, поэтому должно выполняться

$$C_{1112} = \Leftrightarrow C_{1112} = 0. \quad (6.30)$$

Нулю равны только те компоненты упругости кубического кристалла, для которых один и тот же индекс (x , или y , или z) координатной оси встречается нечетное число раз (один или три). Кроме того, если заменить все индексы x на y (или z) и наоборот, компоненты упругости кубического кристалла будут инвариантны относительно такой замены. Следовательно, остаются лишь три независимых и не равных нулю компоненты тензора упругих постоянных:

$$\begin{aligned} C_{1111} = C_{2222} = C_{3333} = C_{11} = C_{22} = C_{33}, \\ C_{1122} = C_{2233} = C_{1133} = C_{12} = C_{23} = C_{13}, \\ C_{2323} = C_{1313} = C_{1212} = C_{44} = C_{55} = C_{66}. \end{aligned} \quad (6.31)$$

При записи (6.31) введены также, согласно правилу (6.21), сокращенные (матричные) обозначения упругих постоянных.

Используя (6.31), плотность упругой энергии кубического кристалла можно представить так:

$$W = \frac{1}{2}C_{ijkl}e_{ij}e_{kl} = \frac{1}{2}(C_{1111}(e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2) + 2C_{1122}(e_{11}e_{22} + e_{11}e_{33} + e_{33}e_{22}) + 4C_{2323}(e_{23}^2 + e_{13}^2 + e_{12}^2)). \quad (6.32)$$

С учетом сказанного, закон Гука (6.19) для кубических кристаллов удобно представить в матричной форме:

$$(\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4\sigma_5\sigma_6) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix}. \quad (6.33)$$

Для кубических кристаллов легко определить объемный модуль упругости, выраженный через макроскопические упругие постоянные. Пусть кристалл подвергается всестороннему растяжению, так что остаются ненулевыми только такие компоненты деформации:

$$e_{11} = e_{22} = e_{33} = \frac{\xi}{3}. \quad (6.34)$$

Подстановка (6.34) в (6.32) дает плотность упругой энергии в этом случае:

$$W = \frac{1}{2}C_{ijkl}e_{ij}e_{kl} = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\xi^2. \quad (6.35)$$

Объемный модуль упругости можно определить с помощью соотношения

$$W = \frac{1}{2}B\xi^2 \quad \left(\text{ср. } W = \frac{1}{2}kx^2 \right). \quad (6.36)$$

Сравнивая (6.36) и (6.35), окончательно получим:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}). \quad (6.37)$$

Сжимаемость χ определяется как величина, обратная объемному модулю упругости: $\chi = B^{-1}$. Физически объемный модуль упругости является мерой напряжений, возникающих в кубическом кристалле при гидростатическом сжатии или всестороннем однородном растяжении.

6.5. Вычисление упругих постоянных кубических кристаллов

Рассмотрим случай ионного кубического кристалла со структурой типа NaCl. При деформации кристалла меняется его потенциальная энергия, для вычисления которой необходимо знать, как движутся атомы. Будем предполагать приближенно следующий простой закон взаимодействия: между соседними атомами действуют только *центральные*, т.е. действующие вдоль линии, соединяющей два соседних атома, силы, причем природа этих сил — кулоновская. Предполагается учесть взаимодействие каждого атома с *ближайшими* к нему и *следующими за ближайшим* соседями (рис. 6.7). Представим, что каждая пара атомов связана

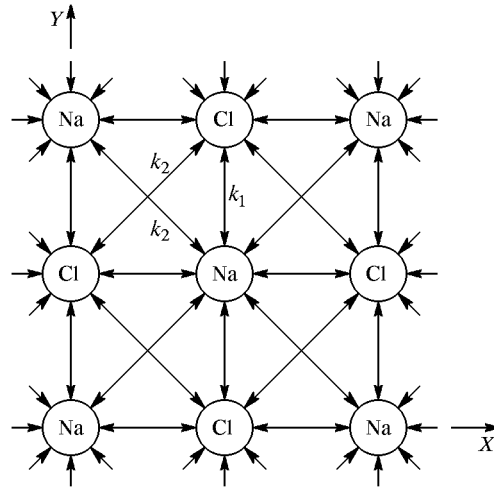


Рис. 6.7. Модель ионного кристалла с центральным взаимодействием

пружиной. Все пружинки между атомами Na и Cl должны иметь одинаковую жесткость k_1 . Пружинки между двумя атомами Na и двумя атомами Cl могут иметь разную жесткость, но для упрощения представим, что их жесткость одинакова и равна k_2 .

На рис. 6.7 показана одна из базовых плоскостей кристалла. Предположим, что в кристалле существует однородная деформация e_{ij} . В общем случае будут существовать все компоненты, но пока

будем рассматривать только деформации с тремя компонентами: e_{11} , e_{12} , e_{22} . Если один из атомов выбрать за начало координат, то перемещение любого другого атома в плоскости xy будет задано уравнениями

$$\begin{aligned} u_1 &= e_{11}x + e_{12}y, \\ u_2 &= e_{12}x + e_{22}y. \end{aligned} \quad (6.38)$$

Обозначим номером 1 атом натрия с координатами $x = 0$ и $y = 0$ (рис. 6.8). Обозначая расстояния по горизонтали и вертикали че-

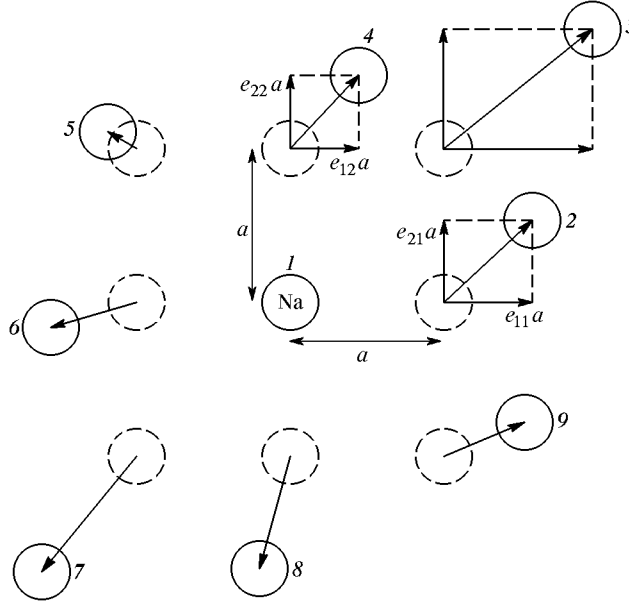


Рис. 6.8. Смещения атомов в плоскости xy при деформации кристаллов

рез a , для ближайших и следующих за ближайшими атомов в соответствии с рис. 6.8 получим компоненты смещений, приведенные в табл. 6.1.

Вычислим энергию, запасенную при деформации в упругих связях атомов. Например, для горизонтальной пружинки между атомами 1 и 2 получим:

$$w_{12} = \frac{1}{2}k_1(e_{11}a)^2. \quad (6.39)$$

С точностью до членов первого порядка y -перемещение атома 2 не вызывает изменения длины пружинки между атомами 1 и 2 . Одна-

Таблица 6.1. Смещения атомов в плоскости xy при деформации кубического кристалла

Атом	Координаты атомов	u_1	u_2	k
1	0, 0	0	0	—
2	a , 0	$e_{11}a$	$e_{21}a$	k_1
3	a , a	$(e_{11} + e_{12})a$	$(e_{21} + e_{22})a$	k_2
4	0, a	$e_{12}a$	$e_{22}a$	k_1
5	$-a$, a	$(-e_{11} + e_{12})a$	$(-e_{21} + e_{22})a$	k_2
6	$-a$, 0	$-e_{11}a$	$-e_{21}a$	k_1
7	$-a$, $-a$	$-(e_{11} + e_{12})a$	$-(e_{21} + e_{22})a$	k_2
8	0, $-a$	$-e_{12}a$	$-e_{22}a$	k_1
9	a , $-a$	$(e_{11} - e_{12})a$	$(e_{21} - e_{22})a$	k_2

ко, чтобы вычислить энергию деформации диагональной пружинки, нужно учесть изменение длины пружинки между атомами 1–3. Исходя из рис. 6.8, запишем для новой длины пружинки 1–3:

$$l^2 = (a + u_1)^2 + (a + u_2)^2 = 2a^2 + 2au_1 + 2au_2 + u_1^2 + u_2^2 \approx \\ \approx 2(a^2 + au_1 + au_2),$$

$$l = \sqrt{2}\sqrt{a^2 + au_1 + au_2} = a\sqrt{2} \left(1 + \frac{1}{a}(u_1 + u_2)\right)^{1/2} \approx \\ \approx a\sqrt{2} \left(1 + \frac{1}{2a}(u_1 + u_2)\right) = l_0 + \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 + u_2). \quad (6.40)$$

При записи (6.40) учтено, что компоненты смещений малы по сравнению с межатомным расстоянием, благодаря чему можно пренебречь квадратами этих величин. Тогда для атома 3 смещение в результате деформации составит

$$\Delta l = |\mathbf{u}^{(3)}| = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 + u_2), \quad (6.41)$$

и для энергии диагональной пружинки, связывающей атомы 1 и 3, с учетом табл. 6.1, получим:

$$w_{13} = \frac{1}{2}k_2|\mathbf{u}^{(3)}|^2 = \frac{1}{4}k_2a^2(e_{11} + e_{21} + e_{12} + e_{22})^2. \quad (6.42)$$

Чтобы получить полную энергию всех пружин в плоскости xy , необходимо записать сумму из 8 слагаемых вида (6.39) и (6.42).

Обозначая эту энергию через W_0 , получим:

$$W_0 = \frac{a^2}{2} \left(k_1 e_{11}^2 + \frac{1}{2} k_2 (e_{11} + e_{21} + e_{12} + e_{22})^2 + k_1 e_{22}^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} k_2 (e_{11} \Leftrightarrow e_{21} \Leftrightarrow e_{12} + e_{22})^2 + k_1 e_{11}^2 + \frac{1}{2} k_2 (e_{11} + e_{21} + e_{12} + e_{22})^2 + \right. \\ \left. + k_1 e_{22}^2 + \frac{1}{2} k_2 (e_{11} \Leftrightarrow e_{21} \Leftrightarrow e_{12} + e_{22})^2 \right). \quad (6.43)$$

Хотя мы рассматриваем только x - и y -компоненты деформации, вклад в них дают «пружинки»-диагональные соседи, расположенные также вне плоскости xy . Таких соседей — 8. Выражение для удлинения таких диагональных пружин будет аналогично (6.41), но в него должна быть включена компонента u_3 :

$$\Delta \tilde{l} = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 + u_3), \quad \Delta \hat{l} = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_2 + u_3). \quad (6.44)$$

Однако в соотношения для энергии взаимодействий в плоскости xy величина u_3 не входит, благодаря чему вклад от этих пружин имеет вид

$$W_{\text{диаг}} = 4 \frac{k_2}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} e_{11} a \right)^2 + 4 \frac{k_2}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} e_{22} a \right)^2 = k_2 a^2 (e_{11}^2 + e_{22}^2). \quad (6.45)$$

Результирующая энергия равна сумме соотношений (6.43) и (6.45). Необходимо, однако, принять во внимание, что это — удвоенное значение энергии деформации, связанной с одним атомом в начале координат, поскольку на каждый из двух атомов, связанных пружинкой, должно приходиться по 1/2 ее энергии. Поскольку в единице объема находится $1/a^3$ атомов, то плотность упругой энергии можно вычислить так:

$$W = \frac{W_0 + W_{\text{диаг}}}{2a^3}. \quad (6.46)$$

Упругие постоянные связаны с плотностью энергии W соотношением (6.32). Чтобы найти компоненты тензора C_{ijkl} , нужно сравнить коэффициенты при соответствующих комбинациях степеней деформаций в (6.46) с аналогичными значениями в сумме (6.32). Например, множитель при e_{11}^2 (e_{22}^2) одинаков и равен $(1/a)(k_1 + 2k_2)$, поэтому получаем:

$$C_{1111} = C_{2222} = \frac{1}{a}(k_1 + 2k_2). \quad (6.47)$$

Аналогично можно получить:

$$C_{1122} = C_{2211} = \frac{k_2}{a}. \quad (6.48)$$

$$C_{1212} = C_{2121} = \frac{k_2}{a}. \quad (6.49)$$

Все остальные упругие постоянные в кубическом кристалле равны нулю. Ясно также, что упругие постоянные прямо пропорциональны силовым константам и обратно пропорциональны длине химической связи (расстоянию между атомами). Из (6.48) и (6.49) следует, что для принятой модели взаимодействия атомов посредством только центральных сил должно выполняться равенство упругих констант:

$$C_{1122} = C_{1212} (C_{12} = C_{23} = C_{13} = C_{44} = C_{55} = C_{66}). \quad (6.50)$$

Равенство (6.50) носит название *соотношения Коши*. В табл. 6.2 приведены значения упругих постоянных некоторых кубических кристаллов.

Таблица 6.2. Упругие постоянные кубических кристаллов (10 Па)

Кристалл	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Na (210 K)	0,055	0,042	0,049
K	0,046	0,037	0,026
Fe	2,37	1,41	1,16
Al	1,08	0,62	0,28
W	5,01	1,98	1,51
LiF	1,19	0,54	0,53
NaCl	0,486	0,127	0,128
KCl	0,40	0,062	0,062
NaBr	0,33	0,13	0,13
KI	0,27	0,043	0,042
MgO	2,86	0,87	1,48
Si	1,66	0,639	0,796
Алмаз	10,76	1,25	5,76

Из анализа табл. 6.2 следует, что соотношение Коши хорошо выполняется для ряда щелочно-галогидных кристаллов, следовательно, в этих кристаллах предположение о центральности сил справедливо. Хуже обстоит дело с щелочными металлами, но и в этом случае такое предположение приближенно верно. Однако для ковалентных кристаллов и металлов переходных групп соотношение Коши не выполняется, что говорит о нецентральности упругих сил. Следует отметить также, что значения модулей упругости коррелируют с твердостью кристаллов и достигают рекордных величин для алмаза.

6.6. Упругие волны в кубических кристаллах

Пусть на элементарный объем кубической формы внутри кристалла действуют напряжения (рис. 6.9). Пусть напряжение, дей-

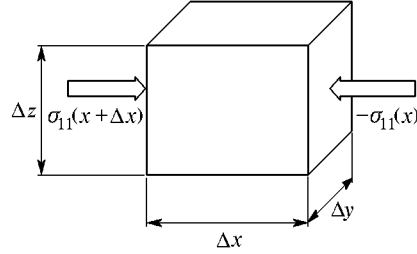


Рис. 6.9. Напряжения и силы в элементарном объеме

ствующее на грань x , равно $\sigma_{11}(x)$. Тогда на параллельную грань $x + \Delta x$ действует напряжение

$$\sigma_{11}(x + \Delta x) \approx \sigma_{11}(x) + \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x. \quad (6.51)$$

Результирующая сила, действующая вдоль оси x на элементарный объем, будет равна

$$F_1 = F_1(x + \Delta x) - F_1(x) = \left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x \right) \Delta S = \left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x \right) \Delta y \Delta z. \quad (6.52)$$

Необходимо, однако, учесть вклады в силу F_1 от напряжений, действующих вдоль оси y и z . В результате (6.52) примет вид

$$F_1 = \left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{\partial \sigma_{1k}}{\partial x_k} \Delta V. \quad (6.53)$$

Подобно (6.53) могут быть записаны компоненты силы F_2 и F_3 . С другой стороны, для элементарного объема сумма сил равна произведению массы на ускорение этого объема:

$$m \mathbf{a} = \rho \Delta V \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2}, \quad (6.54)$$

где ρ — плотность кристалла. Сопоставляя (6.54) и (6.53), с учетом компонент F_2 и F_3 , мы можем записать уравнения движения частиц в твердом теле, которые в общем виде имеют форму

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}. \quad (6.55)$$

Используя закон Гука (6.20) и определение тензора деформаций (6.14), с учетом суммирования можем представить уравнения (6.55) в виде

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} &= C_{iklm} \frac{\partial \epsilon_{lm}}{\partial x_k} = \\ &= \frac{1}{2} C_{iklm} \left(\frac{\partial^2 u_l}{\partial x_k \partial x_m} + \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_k \partial x_l} \right) = C_{iklm} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_k \partial x_m}. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Соотношения (6.56) представляют собой систему трех дифференциальных волновых уравнений, решения которых будем искать, выбрав динамически меняющиеся во времени и пространстве смещения в виде плоских волн:

$$u_i = u_i^0 \exp(i(\omega t \mp K_p x_p)), \quad (6.57)$$

где ω — частота, $\mathbf{K}$ — волновой вектор, нормальный к фронту упругой волны. Для случая длинных волн вид закона дисперсии $\omega(\mathbf{K})$ для акустических фононов особенно прост:

$$\omega^{(s)} = v_{\text{зв}}^{(s)} K^{(s)}, \quad (6.58)$$

где индекс $s = 1, 2, 3$ соответствует продольной и двум сдвиговым фоновым акустическим ветвям, $v_{\text{зв}}$ — скорость звука, различная для всех трех мод. С учетом (6.58) смещения можно представить так:

$$u_i = u_i^0 \exp\left(i\omega \left(t \mp \frac{x_p n_p}{v_{\text{зв}}}\right)\right), \quad (6.59)$$

где n_p — единичный вектор волновой нормали, совпадающий по направлению с волновым вектором. Подстановка решений (6.59) в уравнения (6.56) приводит к выражению

$$\Leftrightarrow \rho \omega^2 u_i = \Leftrightarrow C_{iklm} \frac{\omega^2}{v^2} n_m n_k u_l, \quad (6.60)$$

либо

$$\sum_{k,l,m} (C_{iklm} n_m n_k \Leftrightarrow \rho v_{\text{зв}}^2 \delta_{il}) u_l = 0.$$

Соотношения (6.60) — это *уравнения Кристоффеля*, которые представляют собой систему из трех однородных алгебраических уравнений относительно неизвестных u_l и являются задачей на собственные значения и собственные векторы. Уравнения Кристоффеля являются основными для изучения распространения упругих волн в кристаллах произвольной симметрии. Возможный вклад в

величины скоростей упругих волн, связанный с другими эффектами, например, пьезоэлектрическим (описан в гл. 7), учитывают в (6.60) дополнительно.

Система (6.60) будет совместной и иметь нетривиальное решение, если равен нулю ее детерминант:

$$\det|C_{iklm}n_m n_k \Leftrightarrow \rho v_{3B}^2 \delta_{il}| = 0. \quad (6.61)$$

Это соотношение представляет собой характеристическое кубическое уравнение, корни которого — 3 собственных значения, определяющие взаимосвязь упругих констант и скоростей упругих волн. Рассмотрим, например, распространение упругих волн в направлении $[110]$ кубического кристалла. Поскольку вектор направления распространения — единичный:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1, \quad (6.62)$$

в этом случае выполняется

$$n_1 = n_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad n_3 = 0. \quad (6.63)$$

С учетом (6.63) и значений тензора упругих постоянных (6.31) уравнение (6.61) принимает вид

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44}) \Leftrightarrow \rho v_{3B}^2 & \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44}) & 0 \\ \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44}) & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})\rho v_{3B}^2 & 0 \\ 0 & 0 & C_{44} \Leftrightarrow \rho v_{3B}^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (6.64)$$

Это уравнение распадается на два — линейное и квадратное относительно ρv_{3B}^2 :

$$\begin{aligned} C_{44} \Leftrightarrow \rho v_{3B}^2 = 0, \quad & \left(\frac{1}{2}(C_{11} + C_{44}) \Leftrightarrow \rho v_{3B}^2 \right)^2 \Leftrightarrow \left(\frac{1}{2}(C_{12} + C_{44}) \right)^2 = \\ & = \left(\frac{1}{2}(C_{11} + C_{44}) \Leftrightarrow \rho v_{3B}^2 + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44}) \right) \times \\ & \times \left(\frac{1}{2}(C_{11} + C_{44}) \Leftrightarrow \rho v_{3B}^2 \Leftrightarrow \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44}) \right) = 0 \end{aligned} \quad (6.65)$$

с корнями:

$$\begin{aligned}\rho v_1^2 &= C_{44} \left(v_1 = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \right), \\ \rho v_2^2 &= \frac{1}{2}(C_{11} \Leftrightarrow C_{12}) \left(v_2 = \sqrt{\frac{C_{11} \Leftrightarrow C_{12}}{2\rho}} \right), \\ \rho v_3^2 &= \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \left(v_3 = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}} \right).\end{aligned}\tag{6.66}$$

Решения (6.66) показывают связь фазовых скоростей упругих волн и определенных комбинаций упругих модулей. Кроме того, необходимо определить направления смещений, создаваемых этими волнами и, тем самым, выяснить типы волн. Для этого будем последовательно подставлять каждое из решений (6.66) в уравнения Кристоффеля (6.60). Начнем с первого из решений (6.66):

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{2}(C_{11} + C_{44}) \Leftrightarrow C_{44} \right) u_1^{(1)} + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44}) u_2^{(1)} + 0 \cdot u_3^{(1)} &= 0, \\ \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44}) u_1^{(1)} + \left(\frac{1}{2}(C_{11} + C_{44}) \Leftrightarrow C_{44} \right) u_2^{(1)} + 0 \cdot u_3^{(1)} &= 0, \\ 0 \cdot u_1^{(1)} + 0 \cdot u_2^{(1)} + (C_{44} \Leftrightarrow C_{44}) u_3^{(1)} &= 0.\end{aligned}\tag{6.67}$$

Уравнения (6.67) можно преобразовать так:

$$a u_1^{(1)} + b u_2^{(1)} = 0, \quad b u_1^{(1)} + a u_2^{(1)} = 0, \tag{6.68}$$

где a и b — определяются комбинацией модулей C_{11} , C_{12} и C_{44} . Система (6.68) совместна, если $u_1^{(1)} = u_2^{(1)} = 0$. Полагая, что вектор смещения также имеет единичную длину:

$$u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 = 1, \tag{6.69}$$

для компонент вектора смещения, соответствующего первому из собственных значений (6.66), окончательно получим:

$$u_1^{(1)} = u_2^{(1)} = 0, \quad u_3^{(1)} = 1. \tag{6.70}$$

Поскольку поляризация данной волны направлена вдоль направления $[001]$, перпендикулярного направлению распространения $[110]$, в данном случае распространяется упругая *сдвиговая* (*поперечная*) волна, ее тип обычно обозначают буквой S (*shear*). Подставляя оставшиеся собственные значения, можем получить аналогичным путем направления двух других собственных векторов.

Общий результат для направления распространения $[110]$ состоит в том, что распространяются три независимых упругих волны, из которых одна — *продольная* L (*longitudinal*) и две — *сдвиговые* S_1 и S_2 , скорости всех трех волн различны и заданы определенными комбинациями упругих постоянных (табл. 6.3).

Таблица 6.3. Упругие волны в направлении $[110]$ кубических кристаллов

Направление смещения (поляризация)	Тип волны	Скорость
$[001]$	S_1	$v_1 = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$
$[1\bar{1}0]$	S_2	$v_2 = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$
$[110]$	L	$v_3 = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}$

Из анализа табл. 6.3 следует, что, измерив скорости упругих волн в данном направлении, можно получить 3 независимых уравнения для определения всех трех упругих констант кубического кристалла. Ясно также, что смещения всех трех волн составляют тройку ортогональных векторов. Однако в направлении $[100]$ можно получить еще более простые соотношения (табл. 6.4).

Таблица 6.4. Упругие волны в направлении $[100]$ в кубических кристаллах

Направление смещения (поляризация)	Тип волны	Скорость
Лежит в плоскости (100)	S	$v_1 = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$
$[100]$	L	$v_2 = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$

Из табл. 6.4 ясно, что скорость продольной волны определяется только константой C_{11} , а скорость сдвиговой — только константой C_{44} . Сдвиговые волны в данном направлении неразличимы по скоростям, их поляризация лежит в плоскости (100) , перпендикулярной направлению распространения. Направления, в которых скорости сдвиговых волн одинаковы, называются *акустическими осями*.

Качественно аналогичные результаты могут быть получены и для других направлений в кристалле:

1) распространяются три независимых упругих волны, каждая со своей скоростью. В частных случаях акустических осей скорости сдвиговых волн совпадают;

2) упругие смещения, соответствующие этим волнам, образуют ортогональную тройку векторов.

Распространение волн в направлениях акустических осей подобно случаю изотропной упругой среды, для которой существуют только две не равных нулю константы:

$$C_{11} \text{ и } C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} \Leftrightarrow C_{12}). \quad (6.71)$$

Из (6.71) следует, что при $C_{11} \approx C_{12}$ выполняется $C_{44} \rightarrow 0$, т. е. такое твердое тело теряет способность противодействовать сдвиговым деформациям, и его кристаллическая решетка становится неустойчивой, например, в окрестности температуры плавления. Вообще, исследование поведения упругих постоянных при действии на твердое тело давлений, температуры и других внешних воздействий позволяет получить важную информацию о происходящих процессах, в особенности, в окрестности фазовых переходов различной природы.

Уравнения, подобные приведенным в табл. 6.3 и 6.4, могут быть получены и для кристаллов произвольной симметрии, следовательно, измеряя скорости звуковых волн различных типов в определенных направлениях, можно вычислить, с учетом возможных других эффектов, все компоненты тензора упругих постоянных.

6.7. Экспериментальное определение скоростей упругих волн

Существует довольно большое количество динамических методов определения упругих констант, однако все они могут быть разделены на две большие группы: резонансные и импульсные. В первом случае образец определенной формы с известными размерами представляет собой резонатор, и в нем тем или иным способом возбуждаются упругие колебания, которые достигают максимальной амплитуды при совпадении частоты вынуждающей силы с собственной резонансной частотой. Значение резонансной частоты используют для вычисления упругих постоянных. Однако значительно более удобны и получили широкое распространение импульсные методы измерения скоростей и затухания звуковых волн. Принцип таких методов основан на измерении времени распространения ультразвукового импульса в исследуемом образце

(рис. 6.10). Серия импульсов малой длительности с большой амплитудой подается с генератора *1* на пьезоэлектрический преобразователь *2*. Короткие импульсы имеют сложный спектр, включа-

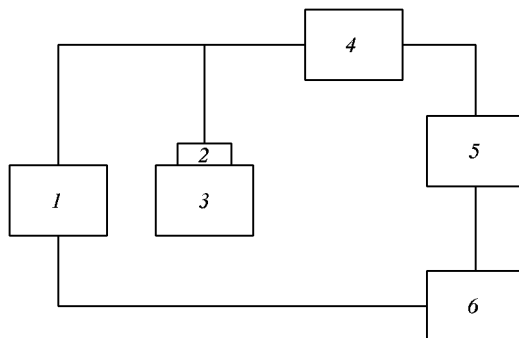


Рис. 6.10. Блок-схема ультразвукового импульсного метода: *1* — генератор мощных видеоимпульсов, *2* — пьезопреобразователь, *3* — образец, *4* — усилитель, *5* — осциллограф, *6* — синхронизирующий генератор

ющий в себя высокочастотные гармоники. Для генерации акустических волн используются определенным образом вырезанные пластинки из кристалла кварца, обладающего пьезоэлектрическим эффектом — пьезоэлектрические преобразователи. В таких кристаллах приложение в определенном направлении переменного электрического поля вызывает те или иные динамические деформации. Пьезопреобразователь, возбуждаясь импульсом на собственной резонансной частоте, близкой к какой-либо из гармоник импульса, генерирует продольные или сдвиговые упругие колебания, которые распространяются в образце *3*, и отражаясь от полированного свободного торца образца, детектируются тем же преобразователем. Усилитель *4* усиливает серию слабых отраженных в образце импульсов для их визуального воспроизведения на экране осциллографа *5*. Типичная серия импульсов показана на рис. 6.11. Син-

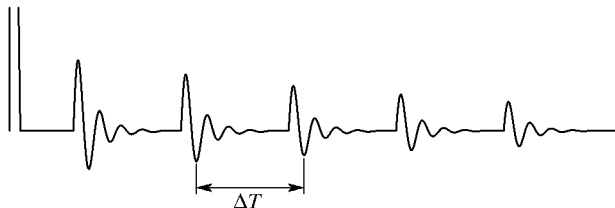


Рис. 6.11. Осциллограмма отраженных затухающих импульсов

хронизирующий генератор *6* необходим для измерения временных интервалов ΔT между отраженными импульсами (рис. 6.11).

Упругие импульсы в образце будут перемещаться от торца к торцу до полного рассеяния энергии, поэтому их амплитуда будет уменьшаться. Вычисление скорости упругой волны, при известной длине образца L , производится по простой формуле:

$$v_{\text{зв}} = \frac{2L}{\Delta T}, \quad (6.72)$$

поскольку временной промежуток ΔT соответствует двойному прохождению акустического импульса в образце.

Задачи

6.1. Найти выражения модулей упругости через упругие податливости кубического кристалла.

6.2. Найти выражение для коэффициента Пуассона (отношение поперечной деформации образца к продольной в заданном направлении) кубического кристалла через упругие постоянные, если кристалл подвергнут растяжению в направлении $[010]$.

6.3. Показать, что в случае гидростатического сжатия объемный модуль упругости $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$.

6.4. Получить зависимости модуля Юнга (отношение продольных напряжений и деформаций) и модуля сдвига (отношение касательного напряжения к деформации сдвига) кубического кристалла от упругих податливостей в направлении $[310]$.

6.5. Модули упругой податливости кубического монокристалла $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ $S_{11} = 8,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, $S_{12} = -0,91 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ и $S_{44} = 38 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, плотность 9200 кг/м^3 . Найти значения скоростей звука в направлениях $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[111]$. Объяснить полученное различие в скорости продольной волны в направлении $[111]$ с табличным, которое равно 3600 м/с .

Г л а в а 7

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В данной главе будут рассмотрены свойства идеальных *диэлектриков*, т.е. таких веществ, у которых отсутствуют свободные заряды, и при нормальных условиях они являются изоляторами.

7.1. Основные уравнения для описания свойств диэлектриков

Полная система уравнений Максвелла, необходимая для описания взаимодействия магнитных и электрических полей с веществом, имеет вид:

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \operatorname{div} \mathbf{D} = \operatorname{div}(\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho, \\ \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \end{cases} \quad (7.1)$$

где $\mathbf{E}$ — среднее макроскопическое электрическое поле внутри диэлектрика; $\mathbf{P}$ — диэлектрическая поляризация, $\mathbf{D}$ — вектор электрической индукции, $\mathbf{H}$ — напряженность магнитного поля; $\mathbf{B}$ — вектор магнитной индукции, $\mathbf{j}$ — вектор плотности тока, ρ — объемная плотность свободных зарядов, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ — электрическая постоянная.

Изучение электрического поля в диэлектрике начнем с постановки и выяснения таких вопросов:

— какова связь между $\mathbf{E}$ и $\mathbf{P}$?

— какова связь между $\mathbf{P}$ и $\mathbf{E}_{\text{лок}}$? (Локальное электрическое поле, действующее в той точке, где находится атом в решетке. Оно определяет величину индуцированного дипольного момента атома.)

Поляризация есть дипольный момент единицы объема диэлектрика. В соответствии с этим можно записать:

$$\mathbf{P} = N \sum_n q_n \mathbf{r}_n, \quad (7.2)$$

где $\mathbf{r}_n$ — радиус-вектор, описывающий положение заряда q_n , N — число диполей в единице объема.

Макроскопическое поле $\mathbf{E}$ складывается из:

1) $\mathbf{E}_0$ — внешнего поля;

2) $\mathbf{E}_1$ — вклада от всех зарядов, составляющих тело. Если тело в целом электрически нейтрально, то вклад в среднее поле можно описать как сумму полей, создаваемых атомными диполями. Известно, что поле диполя определяется соотношением:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5}, \quad (7.3)$$

где $\mathbf{p}$ — дипольный момент.

Поскольку внутри диэлектрика нет свободных зарядов и тока, система уравнений (7.1) упрощается

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathbf{D} &= 0. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Рассмотрим процесс поляризации однородного диэлектрика в частном случае плоского конденсатора с диэлектриком. Пусть поле в диэлектрике создается системой свободных зарядов на проводящих обкладках конденсатора (рис. 7.1). Считаем, что площадь

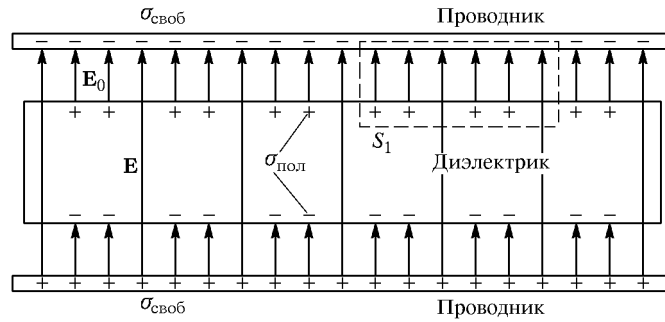


Рис. 7.1. Плоский конденсатор с диэлектриком

пластин конденсатора S столь велика, что выполняется $\sqrt{S} \gg l$, где l — расстояние между обкладками. Благодаря этому условию граничными эффектами можно пренебречь.

Для наглядности на рис. 7.1 приняты условные размеры, тогда как для расчета следует использовать значение $l = l_0$, где l_0 — толщина пластинки диэлектрика.

Пусть диэлектрик состоит из атомов одного сорта, тогда под действием поля $\mathbf{E}$ каждый атом поляризуется (рис. 7.2). Если таких атомов в единице объема N , то имеем:

$$\mathbf{P} = Nq\delta\mathbf{l}, \quad (7.5)$$

где $\delta\mathbf{l}$ — величина смещения электронного облака относительно центра атома.

Если положительные и отрицательные заряды внутри диэлектрика имеют одинаковую среднюю плотность, то сам факт их смещения не приводит к появлению суммарного заряда внутри объема.

В случае плоского конденсатора достаточно посмотреть, что происходит на поверхности. В результате перераспределения зарядов под действием электрического внешнего поля на противо-

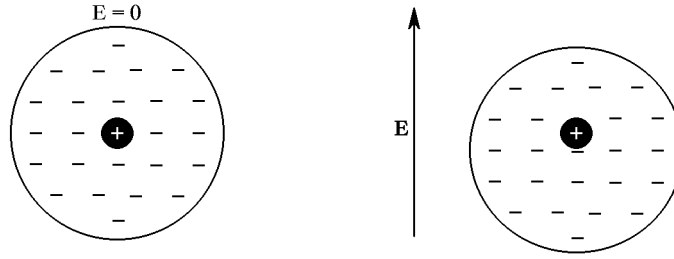


Рис. 7.2. Распределение электронов в атоме в электрическом поле

положных поверхностях возникает поверхностная плотность зарядов (*поляризационный заряд*). Пусть относительные смещения положительных и отрицательных зарядов составляют величину δl (рис. 7.3).

Если площадь пластинки — S , то число электронов, которое окажется в объеме $S\delta l$ вблизи поверхности S , равно $SN \cdot \delta l$. Тогда

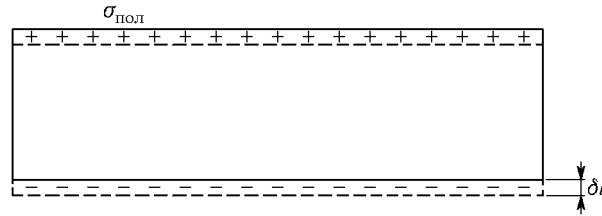


Рис. 7.3. Диэлектрик в однородном поле

можно вычислить плотность поляризационных зарядов и, сравнивая с (7.5), записать

$$\sigma_{\text{пол}} = \frac{NS\delta l \cdot q}{S} = N\delta l q = |\mathbf{P}|. \quad (7.6)$$

Поляризационные заряды диэлектрика в конденсаторе существуют только благодаря свободным зарядам на обкладках. Если, разрядив конденсатор, удалить $\sigma_{\text{своб}}$, то $\sigma_{\text{пол}}$ также исчезнет — уйдет внутрь материала за счет релаксации поляризации в диэлектрике.

Используем теорему Гаусса: поток вектора электрического поля через замкнутую поверхность равен сумме *всех* зарядов внутри этой поверхности, деленной на ε_0 :

$$\oint_S \mathbf{E} d\mathbf{S} = \frac{\sum (q_{\text{своб}} + q_{\text{пол}})}{\varepsilon_0}. \quad (7.7)$$

Применяя соотношение (7.7) к поверхности S_1 на рис. 7.1 и учитывая, что $E \neq 0$ только внутри диэлектрика, можно заменить интеграл суммой и записать:

$$E = \frac{\sigma_{\text{своб}} - \sigma_{\text{пол}}}{\varepsilon_0}, \quad (7.8)$$

поскольку свободные и поляризационные заряды — противоположного знака. Подставляя результат (7.6) в (7.8), получим:

$$E = \frac{\sigma_{\text{своб}} - P}{\varepsilon_0}. \quad (7.9)$$

Предположим, что $\mathbf{P} \sim \mathbf{E}$, так что выполняется соотношение:

$$\mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (7.10)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость. Соотношение (7.10), конечно, отражает тот факт, что в функциональной зависимости $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ при разложении в ряд достаточно учесть лишь первый член. Подставляя (7.10) в (7.9), имеем:

$$E = \frac{\sigma_{\text{своб}} - \chi \varepsilon_0 E}{\varepsilon_0}, \quad (7.11)$$

или

$$E = \frac{\sigma_{\text{своб}}}{\varepsilon_0} \frac{1}{1 + \chi} = \frac{E_0}{\varepsilon}, \quad (7.12)$$

где $E_0 = \sigma_{\text{своб}}/\varepsilon_0$ — электрическое поле, образованное свободными зарядами, в конденсаторе без диэлектрика (внешнее поле), и введено обозначение

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad (7.13)$$

— *диэлектрическая проницаемость*. Из (7.12) следует физический смысл этой макроскопической постоянной как *основного параметра диэлектрика*: макроскопическое (среднее) поле в конденсаторе с диэлектриком в ε раз меньше, чем поле в таком же конденсаторе без него.

7.2. Связь макро- и микроскопических свойств диэлектриков

Ранее нами было использовано представление только о среднем поле $\mathbf{E}$, действующем в диэлектрике (и включенном в уравнения Максвелла (7.1)). Однако описывать влияние электрического поля непосредственно на источники поляризации на атомно-молекулярном уровне, понимая под этим только действие $\mathbf{E}$, было бы ошибочным. Действительно, непосредственно на микроскопический атомный (молекулярный) диполь действует суммарное поле

$$\mathbf{E}_{\text{лок}} = \mathbf{E} + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2, \quad (7.14)$$

где $\mathbf{E}$ — среднее макроскопическое поле; $\mathbf{E}_1$ — *поправка Лоренца* (поле, обусловленное воздействием на данную частицу всех удаленных от нее поляризованных частиц (диполей)). Поле $\mathbf{E}_2$ суммируется из микроскопических полей поляризованных частиц, непосредственно окружающих данный диполь. Будем рассматривать случай тонкой диэлектрической пластинки, толщина которой много меньше поперечных размеров. Для образцов такой формы однородное поле создает однородную поляризацию (рис. 7.1).

Поле $\mathbf{E}$ можно определить с помощью (7.10)

$$E = \frac{P}{\varepsilon_0 \chi} = \frac{P}{\varepsilon_0 (\varepsilon - 1)}. \quad (7.15)$$

Для вычисления $\mathbf{E}_1$ Г. А. Лоренц (1878 г.) предложил такой прием. Представим себе, что частица, для которой рассчитывается $\mathbf{E}_{\text{лок}}$, окружена сферой радиуса r . Радиус сферы таков, чтобы можно было учесть дискретно (суммированием) воздействие полей ближайших соседей. Находящиеся вне сферы заряды должны быть удалены настолько, чтобы их влияние можно было учитывать как воздействие непрерывно поляризованной среды.

Предположим, что все заряды из сферы Лоренца удалены. На поверхности полый сферы будет существовать поляризационный заряд, вызванный действием поля $\mathbf{E}$ (рис. 7.4). Пусть dq — заряд на элементарной площадке dS . Выбираем элементарную поверхность в виде кольца на сфере под углом θ к полю $\mathbf{E}$. Тогда вклад в поле в центре полости от полей поляризационных зарядов, расположенных на сфере, может быть рассчитан с помощью закона Кулона:

$$dE_1 = \frac{dq}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \cos \theta. \quad (7.16)$$

В соотношении (7.16) $\cos \theta$ появляется потому, что таково распределение поляризационных зарядов на сфере. С другой стороны,

$$dq = \sigma_{\text{пол}} dS. \quad (7.17)$$

Связь между поляризационными зарядами и модулем вектора поляризации задается, в частности, ранее полученным соотношением (7.6), однако более общее выражение имеет вид

$$\sigma_{\text{пол}} = (\mathbf{P}, \mathbf{n}) = P \cos \theta, \quad (7.18)$$

где $\mathbf{n}$ — нормаль к поверхности, на которой образуются поляризационные заряды, θ — угол между векторами $\mathbf{n}$ и $\mathbf{P}$. Действительно,

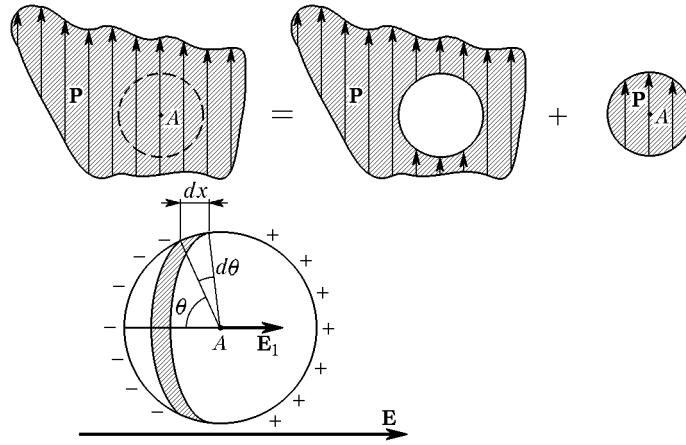


Рис. 7.4. К расчету локального поля

число поляризационных зарядов на некоторой поверхности будет максимально, если вектор $\mathbf{P} \parallel \mathbf{n}$, и равно нулю, если эти векторы ортогональны (нет проекции вектора $\mathbf{P}$ на вектор $\mathbf{n}$). Подставляя (7.18) в (7.17), имеем:

$$dq = P \cos \theta dS. \quad (7.19)$$

Из рис. 7.4 следует, что элемент поверхности может быть представлен в виде

$$dS = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta. \quad (7.20)$$

Подставляя (7.19) и (7.20) в (7.16) и интегрируя, получим:

$$E_1 = \frac{P}{4\pi\epsilon_0 r^2} 2\pi r^2 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (7.21)$$

Следовательно, поляризованная диэлектрическая среда, находящаяся вне сферы Лоренца, создает в центре этой сферы поле

$E_1 = P/3\varepsilon_0$. Тогда локальное поле в приближении Лоренца будет иметь вид

$$E_{\text{лок}} = E + \frac{P}{3\varepsilon_0} + E_2. \quad (7.22)$$

Поле E_2 , связанное с диполями в ближайшей окрестности точки A (рис. 7.4), зависит от структуры диэлектрика. Рассматривая кристаллы кубической структуры или аморфные диэлектрики, с помощью соотношения (7.3) можно сделать заключение, что в силу высокой симметрии расположения диполей в окрестности точки A их электрические поля в этой точке (в центре сферы) компенсируются, в результате чего для этих случаев можно записать:

$$E_2 = 0. \quad (7.23)$$

Из (7.22) окончательно получаем:

$$\begin{aligned} E_{\text{лок}} &= E + \frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{P}{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)} + \frac{P}{3\varepsilon_0} = \\ &= \frac{P}{\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon - 1} + \frac{1}{3} \right) = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} \frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon + 2}{3} E. \end{aligned} \quad (7.24)$$

Отсюда следует, что поле Лоренца превосходит среднее макроскопическое поле E в $(\varepsilon + 2)/3$ раза. В жидких или твердых диэлектриках плотная поляризованная среда увеличивает действующее на частицы локальное поле. Однако для газов, благодаря низкой, по сравнению с твердыми телами, плотности поляризованных частиц, выполняется $\varepsilon \approx 1$, и $E_{\text{лок}} \approx E$.

Если в кристалле (или в другом диэлектрике) существует несколько (k) механизмов поляризации, то общую поляризацию можно записать в виде суммы:

$$P = \sum_k n_k \alpha_k E_{\text{лок}}. \quad (7.25)$$

где n_k — концентрация частиц k -го механизма поляризации, α_k — поляризуемость частиц каждого типа. Подставляя (7.25) в (7.24), получаем важное соотношение:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_k n_k \alpha_k, \quad (7.26)$$

называемое *уравнением Клаузиуса–Мосотти–Лоренца*. Это соотношение связывает между собой макроскопические и микроскопические материальные параметры диэлектрика и позволяет сделать обоснованные оценки.

7.3. Механизмы поляризации диэлектриков

Макроскопические представления о механизмах поляризации сводятся к нескольким модельным представлениям о возможных процессах возникновения электрического момента в диэлектриках.

В поляризации могут участвовать многие частицы:

- 1) электроны;
- 2) ионы;
- 3) диполи (полярные молекулы или молекулярные группы — радикалы), изменяющие свою ориентацию в приложенном поле;

4) другие заряженные или полярные группы в диэлектриках («макродиполи»). Последние возникают в окрестности заряженных дефектов кристаллической структуры, а также на границе зерен гетерогенных диэлектриков.

Появление индуцированного электрического дипольного момента может происходить посредством нескольких механизмов поляризации.

Если частицы закреплены жесткими «пружинками», то внешнее поле может привести к малым отклонениям этих частиц от равновесного неполяризованного состояния. Однако если в такой поляризации участвуют все атомы диэлектрика, то даже небольшие упругие смещения приводят к значительному интегральному вкладу в диэлектрическую поляризацию. Будем называть такую поляризацию *упругой*, или *деформационной*, или *поляризацией смещения*. После выключения поля смещенная система зарядов в случае упругой поляризации возвращается в основное состояние за время 10^{-13} – 10^{-17} с, и электрический момент исчезает. Большая жесткость расположения частиц, участвующих в упругой поляризации, приводит к тому, что внешние воздействия (температура, давление) мало влияют на поляризуемость и диэлектрическую проницаемость.

При иных механизмах поляризации значительная температурная зависимость является обязательной. Основной причиной является сравнительно слабая связь частиц. Например, в жидкостях и газах слабо связаны молекулы, электроны в атомах и молекулах связаны сильно. Поэтому в жидкостях и газах только полярные молекулы-диполи будут приводить к сильной температурной зависимости поляризации. Приложенное поле в случае слабой связи приводит к асимметрии в распределении перемещающихся зарядов (или в ориентации диполей), вследствие чего должна происходить поляризация. Этот механизм поляризации называется *прыжковым* (*тепловым*; *релаксационным*). Он является более медленным по сравнению с упругой поляризацией. Время релаксации — 10^{-2} – 10^{-10} с.

Перемещение электронов и ионов при тепловых прыжках происходит на расстояние 1–10 Å, т. е. много больше, чем при упру-

гой поляризации. Однако перемещаются обычно лишь некоторые (обычно примесные), частицы, концентрация которых относительно невелика. Интересно, что расстояние, на которое перемещаются частицы при прыжковой поляризации, в отличие от упругой, не зависит от величины электрического поля, а определяется особенностями структуры (распределением дефектов и ловушек в структуре для твердых диэлектриков). Тем не менее, возникающий при прыжковой поляризации дипольный момент в первом приближении пропорционален напряженности электрического поля E , поскольку от нее зависит концентрация избыточно переместившихся зарядов.

Ясно, что упругая поляризация характерна, прежде всего, для однородных диэлектриков с отсутствием дефектов строения, например, кристаллов с идеальной решеткой. Напротив, для гетерогенных диэлектриков, а также для диэлектриков, имеющих различные нарушения строения, возможно возникновение тепловой поляризации.

Будем рассматривать основные механизмы поляризации, характерные для идеальных кристаллических диэлектриков. Их три: *электронная, ионная и ориентационная*.

7.4. Электронная упругая поляризация

Рассмотрим сначала поляризацию, связанную со смещением электронов относительно ядер атомов, составляющих кристалл. Преобладающий вклад в эту поляризацию дают лишь относительно слабо связанные валентные электроны, находящиеся на внешних оболочках. Электронные смещения малоинерционны и при выключении поля система возвращается в исходное состояние за время релаксации $\tau_{эл} \approx 10^{-16} - 10^{-17}$ с.

Рассчитаем величину электронной поляризуемости, индуцируемой в атоме водорода при действии электрического поля. Используем модель Бора. Тогда атом водорода имеет такие параметры: $|q_e| = |q_p| = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, $r_{ат} = 0,53 \text{ \AA} = 0,53 \cdot 10^{-10}$ м, внутриатомное поле $E_r = 5 \cdot 10^{11}$ В/м.

В электрическом поле $E_{лок} \ll E_r$ электронная оболочка атома смещается (рис. 7.5). Тогда возникает электрический дипольный момент атома:

$$p = \alpha E_{лок} = qx. \quad (7.27)$$

Равновесие системы протон–электрон при воздействии $E_{лок}$ обеспечивается равенством возмущающей силы, действующей на систему зарядов со стороны электрического поля, и возвращающей квазиупругой силы, которая, как предполагается, пропорциональна смещению x :

$$f_{возвр}(E_{лок}) = qE_{лок} = cx. \quad (7.28)$$

Из сравнения (7.27) и (7.28) следует, что

$$\alpha = q^2/c, \quad (7.29)$$

где q — заряд электрона, α — поляризуемость, c — квазиупругая константа.

Из рис. 7.5 следует, что

$$f_{\text{возвр}} = f \sin \theta, \quad (7.30)$$

где f — сила Кулона:

$$f = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0(r^2 + x^2)}, \quad (7.31)$$

$$\sin \theta = \frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}}. \quad (7.32)$$

В (7.31) и (7.32) r — радиус электронной орбиты.

Тогда, подставляя (7.32) и (7.31) в (7.30), с помощью (7.28) получим:

$$\frac{q^2 x}{4\pi\varepsilon_0(r^2 + x^2)^{3/2}} = cx. \quad (7.33)$$

Вследствие того, что $E_{\text{лок}} \ll E_r$, выполняется неравенство $x \ll r$ и, тем более, $x^2 \ll r^2$. Благодаря этому (7.33) упрощается:

$$c = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}. \quad (7.34)$$

Тогда в рамках классической модели получаем:

$$\alpha_{\text{эл}} = 4\pi\varepsilon_0 r^3 = 4\pi\varepsilon_0 \alpha'_{\text{эл}}, \quad (7.35)$$

где $\alpha_{\text{эл}}$ — электронная поляризуемость и принято обозначение: $\alpha'_{\text{эл}} = r^3$. (В действительности, из точного квантовомеханического расчета следует, что $\alpha_{\text{эл}} = 18\pi\varepsilon_0 r^3$. Действительно, электрон не локализован, а «размыт» вокруг ядра. Более отдаленные области, электронного облака связаны с ядром слабее и существенно увеличивают поляризуемость).

Из (7.35) следует, что $\alpha_{\text{эл}} \sim r^3$. Следовательно, поляризуемость при упругой электронной поляризации фактически

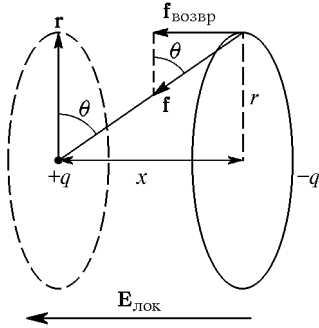


Рис. 7.5. Электронная упругая поляризация на примере атома водорода (масштаб деформаций условный)

пропорциональна объему атома или иона и имеет порядок величины $\sim 10^{-30} \text{ м}^3$.

Отсюда следуют выводы.

1. Поляризуемость должна возрастать при увеличении атомного номера элемента в таблице Менделеева вдоль столбца. Например, для атомов галогенов F, Cl, Br, I выполняется $\alpha'_{\text{эл}} = (0,4; 2,4; 3,6; 5,8) \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$.

2. При увеличении атомного номера вдоль строки $\alpha_{\text{эл}}$ может как увеличиваться, так и убывать, в зависимости от того, что преобладает: эффект увеличения числа электронов или эффект увеличения зарядов ядер, приводящей иногда к уменьшению радиуса атома.

3. Поляризуемость положительных ионов меньше, чем отрицательных, и меньше, чем у нейтральных атомов с подобной же электронной оболочкой. Так, в ряду O^{2-} , F^- , Ne, Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} величина $\alpha'_{\text{эл}}$ сильно понижается. Во всех этих ионах электронная оболочка подобна оболочке Ne: s^2p^6 . Но радиус этой оболочки систематически уменьшается, т.к. заряд ядра последовательно увеличивается на единицу, и притяжение электронов к ядру увеличивается. Поэтому $\alpha'_{\text{эл}}$ уменьшается в этом ряду более чем на порядок: от $2,4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ для O^{2-} до $0,16 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ для Si^{4+} .

В веществах с анизотропной структурой электронная поляризация представляет собой сложное явление, при котором в электрическом поле деформируются различного типа электронные орбиты, связанные как с полем ядра, так и друг с другом. Тем не менее, предположение о сферической симметрии зарядов является хорошим приближением структуры s^2p^6 электронных оболочек инертных газов. Оболочки инертных газов воспроизводятся при образовании большинства ионов, так что предположение о сферической симметрии может служить основанием для оценочных расчетов поляризуемости.

Диэлектрическая проницаемость вещества определяется не только поляризуемостью, но и концентрацией атомов или ионов в единице объема диэлектрика.

Принимая во внимание, что для газов $E \approx E_{\text{лок}}$, из (7.24), (7.25) и (7.22) получим, что должно выполняться

$$\varepsilon_{\text{эл}} = n^2 = 1 + \chi = 4\pi\alpha'_{\text{эл}}n_{\text{эл}}, \quad (7.36)$$

где n — показатель преломления. Поскольку $\alpha'_{\text{эл}} = r^3$, то, учитывая, что $r \approx 1 \text{ \AA} (10^{-10} \text{ м})$, получим: $\alpha'_{\text{эл}} \approx 10^{-30} \text{ м}^3$. Концентрация молекул в газе $n_{\text{эл}} \approx 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (число Лошмидта). Тогда для газов $\varepsilon_{\text{эл}} \approx 1 + 12\pi \cdot 10^{-5} \approx 1,0004$. Сравним с известными значениями: $\varepsilon(\text{O}_2) = 1,00055$; $\varepsilon(\text{H}_2) = 1,00024$; $\varepsilon(\text{N}_2) = 1,00058$.

Оценкой электрического момента единицы объема диэлектрика может служить отношение $\alpha'_{\text{эл}}/r^3$, которое равно 1 лишь для простейшей модели атома водорода. Для большинства атомов и ионов отношение $\alpha'_{\text{эл}}/r^3$ отличается от единицы. Например, для ионов Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} $\alpha'_{\text{эл}}/r^3 < 1$, для ионов O^{2-} , Ti^{4+} , Pb^{2+} , Ce^{4+} , напротив, выполняется: $\alpha'_{\text{эл}}/r^3 > 1$. Исследования показывают, что $\varepsilon_{\text{эл}} = n^2 = \varepsilon_{\text{опт}}$ в кристаллах, содержащих 4 последних иона, обычно заметно превышают $\varepsilon_{\text{опт}}$ других кристаллов. Данное обстоятельство используется, например, для получения планарных световодов, в которых с целью изменения показателя преломления в поверхностном слое стекол или кристаллов проводится диффузия ионами Ti^{4+} .

Рассмотрим взаимодействие электромагнитных волн с диэлектриком, состоящим из атомов одного сорта с примитивной кубической решеткой. В этом случае такое взаимодействие сводится к электронной поляризации атомов под действием переменного электрического поля волны (магнитная составляющая волны с диэлектриком не взаимодействует). Если силы, удерживающие электрон в атоме, таковы, что его колебания происходят по гармоническому закону, то в классическом приближении уравнение движения можно записать так:

$$m_0 \ddot{x} + cx = eE_{\text{лок}} \exp(i\omega t), \quad (7.37)$$

где m_0 и e — масса и заряд электрона, c — квазиупругая постоянная, ω — частота колебаний электромагнитной волны. Решение дифференциального уравнения (7.37) состоит из общего и частного решений. Общее решение имеет вид:

$$x_1 = A \exp(i\omega_0 t), \quad (7.38)$$

где $\omega_0 = \sqrt{c/m_0}$ — частота обращения электрона по атомной орбите (в классическом представлении).

Среднее смещение электрона $\bar{x}$ для статического случая можно найти, используя (7.37) и представление о квазиупругой силе, удерживающей электрон в атоме:

$$c\bar{x} = eE_{\text{лок}} = m_0\omega_0^2\bar{x}. \quad (7.39)$$

Из (7.39) следует, что:

$$\bar{x} = \frac{eE_{\text{лок}}}{m_0\omega_0^2}. \quad (7.40)$$

Отсюда для электронной поляризации в статическом поле получаем *статическую поляризуемость* (ср. с (7.35)):

$$\bar{\alpha}_L = \frac{p}{E_{\text{лок}}} = \frac{e\bar{x}}{E_{\text{лок}}} = \frac{e^2}{m_0\omega_0^2} = \frac{e^2}{c} = 4\pi\varepsilon_0 r^3. \quad (7.41)$$

Частное решение имеет вид

$$x_2 = B \exp(i\omega t). \quad (7.42)$$

Подставляя (7.42) в (7.37), получим:

$$x_2 = \frac{e E_{\text{лок}} \exp(i\omega t)}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (7.43)$$

При $t \rightarrow \infty$ $x = x_1 + x_2 \rightarrow x = x_2$, поскольку движение электрона будет происходить под действием вынуждающей силы. Тогда динамическая электронная поляризуемость будет иметь вид

$$\tilde{\alpha}_{\text{эл}} = \frac{e^2/m_0}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (7.44)$$

Подставляя (7.44) в соотношение Клаузиуса–Мосотти–Лоренца (7.26), имеем:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\varepsilon_{\text{эл}} - 1}{\varepsilon_{\text{эл}} + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} n_{\text{эл}} \frac{e^2/m_0}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\varepsilon_l}{1 - (\omega/\omega_0)^2}, \quad (7.45)$$

где

$$\varepsilon_l = \frac{e^2 n_{\text{эл}}}{\varepsilon_0 m_0 \omega_0^2} \quad (7.46)$$

— *электрическая сила осциллятора*.

Формула (7.45) позволяет оценить частотную зависимость $\varepsilon_{\text{эл}} = \varepsilon_{\infty} = n^2$ в ультрафиолетовой области спектра для газов и кубических диэлектриков с электронной поляризацией.

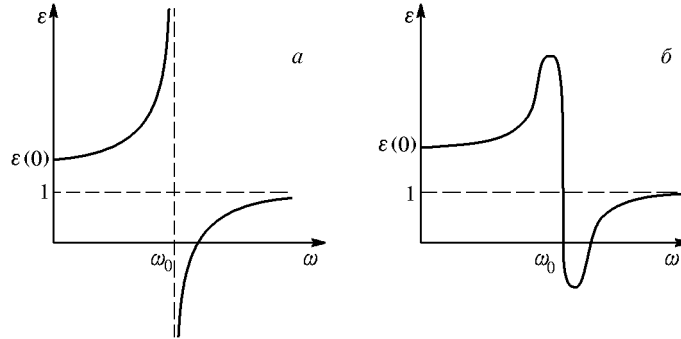


Рис. 7.6. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости диэлектрика с электронной поляризацией в окрестности частоты фундаментальной дисперсии в ультрафиолетовой области спектра. Случай *a* — без учета, *б* — с учетом затухания электромагнитных волн в диэлектрике

Частотная зависимость, определяемая соотношением (7.45), показана на рис. 7.6.

Согласно (7.45), $\varepsilon_{\text{эл}}$ должна устремляться в бесконечность при частоте падающей на кристалл электромагнитной волны $\omega \rightarrow \omega_0$ (частота фундаментальной дисперсии в УФ диапазоне). Однако всегда существует поглощение электромагнитных волн, благодаря чему реальная дисперсионная зависимость $\varepsilon = f(\omega)$ ближе к случаю рис. 7.6б. На частотах, много больших, чем ω_0 , диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{\text{эл}}$ и, следовательно, показатель преломления, стремятся к постоянному значению, равному 1, что соответствует отсутствию преломления в кристаллах электромагнитных волн рентгеновского и γ -излучений.

7.5. Поляризация ионных кристаллов

При малом смещении иона под действием электрического поля возникает упругая возвращающая сила, как и в случае электронной поляризации. Однако есть и существенные отличия:

- 1) этот вид поляризации не является универсальным и возникает лишь в кристаллах с ионным характером связи;
- 2) характерные значения собственных частот колебаний ионных кристаллов, определяющие время установления поляризации этого типа, — 10^{13} – 10^{14} с $^{-1}$.

Следовательно, дисперсия диэлектрической проницаемости, связанной с ионной поляризацией $\varepsilon_{\text{ион}}$, должна происходить в области инфракрасных частот электромагнитных волн.

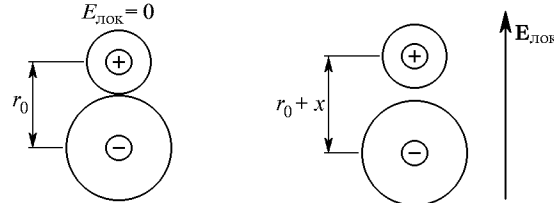


Рис. 7.7. Взаимодействие ионов с электрическим полем

Рассмотрим взаимодействие ионов с электрическим полем (рис. 7.7). Кривая потенциальной энергии имеет вид

$$U(r) = \frac{D}{r^n} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \quad (7.47)$$

Постоянную отталкивания D следует определить из условия минимума функции $U(r)$:

$$D = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4\pi n \varepsilon_0}, \quad (7.48)$$

следовательно,

$$U(r) = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4\pi n \varepsilon_0 r^n} - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r}, \quad (7.49)$$

где r_0 — равновесное расстояние между ионами.

Предположим, что смещение x из положения равновесия под действием $E_{\text{лок}}$ мало, что позволяет использовать параболический закон изменения $U(r)$. Действительно, если для возвращающей силы имеет место выражение

$$F_{\text{возвр}} = -cx, \quad (7.50)$$

то $U(x)$ можно получить, интегрируя (7.50):

$$U(x) = \int cx \, dx = \frac{cx^2}{2}. \quad (7.51)$$

Соотношение (7.51) действительно только в гармоническом приближении. Так же, как и при расчете электронной поляризуемости, можем записать соотношения:

$$c_{\text{ион}} x = eE_{\text{лок}}, \quad (7.52)$$

$$ex = \alpha_{\text{ион}} E_{\text{лок}}, \quad (7.53)$$

отсюда следует

$$\alpha_{\text{ион}} = e^2 / c_{\text{ион}}. \quad (7.54)$$

Изменение энергии при упругой деформации системы ионов (рис. 7.7) составляет:

$$U(r_0 + x) - U(r_0) = \int_0^x c_{\text{ион}} x' \, dx' = \frac{c_{\text{ион}} x^2}{2}. \quad (7.55)$$

Тогда, дважды дифференцируя (7.55), получим:

$$c_{\text{ион}} = \frac{\partial^2 U(r_0 + x)}{\partial x^2}. \quad (7.56)$$

Для случая, изображенного на рис. 7.7, используя (7.49), запишем:

$$U(r_0 + x) = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4\pi n \varepsilon_0 (r_0 + x)^n} - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 (r_0 + x)}. \quad (7.57)$$

Учитывая члены $\sim (x/r_0)^2$, и дважды дифференцируя (7.57), получим:

$$c_{\text{ион}} = U''(r_0 + x)|_{x \rightarrow 0} = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_0^3} (n - 1). \quad (7.58)$$

Подставляя (7.58) в (7.54), получим окончательно для *статической ионной поляризуемости*:

$$\alpha_{\text{ион}} = \frac{4\pi\varepsilon_0 r_0^3}{n-1} \approx \frac{4\pi\varepsilon_0 (r_+ + r_-)^3}{n-1}, \quad (7.59)$$

где r_+ и r_- — радиусы положительного и отрицательного ионов. Величина n показателя степени в потенциале отталкивания составляет обычно 9–12.

7.6. Взаимодействие электромагнитных волн с ионными кристаллами

Известно, что диэлектрическая проницаемость ионных кристаллов значительно превышает квадрат показателя преломления n^2 , что говорит о существовании, помимо электронного, еще и ионного механизма поляризации.

Рассмотрим некоторые особенности динамического взаимодействия электромагнитных волн с ионными кристаллами. Для простоты ограничимся взаимодействием только ближайших атомных плоскостей, содержащих ионы разной массы (рис. 7.6), и пусть эти ионы имеют разноименные заряды. Представим, что на них

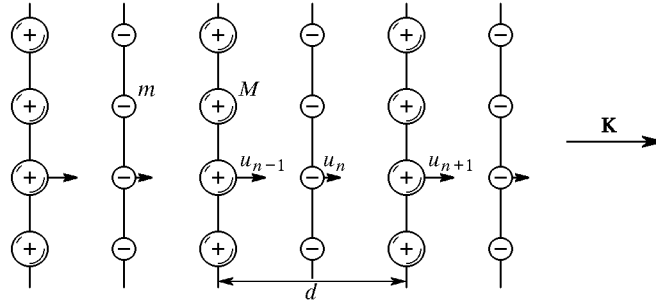


Рис. 7.8. Кристаллическая структура ионного кристалла с двумя атомами в базисе. Атомы показаны в несмещенных позициях

действует поле $E = E_0 \exp(i\omega t)$. Запишем уравнения движения в предположении, что каждая плоскость взаимодействует только с ближайшей к ней, и силовые постоянные β одинаковы для пар ближайших плоскостей. В соответствии с рис. 7.8 можно записать:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) - eE, \\ M \frac{d^2 u_{n+1}}{dt^2} &= \beta(u_{n+2} + u_n - 2u_{n+1}) + eE. \end{aligned} \quad (7.60)$$

Решения этих уравнений будем искать в виде плоских бегущих волн с различными амплитудами для разных плоскостей:

$$\begin{aligned} u_n &= \xi \exp(i(nKa + \omega t)), \\ u_{n+1} &= \eta \exp(i((n+1)Ka + \omega t)). \end{aligned} \quad (7.61)$$

Подставляя решения (7.61) в уравнения (7.60) и сокращая временной экспоненциальный множитель, получим систему алгебраических характеристических уравнений:

$$\begin{aligned} -\omega^2 m \xi &= \beta \eta (\exp(iKa) + \exp(-iKa)) - 2\beta \xi - eE_0, \\ -\omega^2 M \eta &= \beta \xi (\exp(iKa) + \exp(-iKa)) - 2\beta \eta + eE_0. \end{aligned} \quad (7.62)$$

Будем рассматривать длинноволновую область спектра вблизи центра зоны Бриллюэна ($K \rightarrow 0$). Тогда уравнения движения плоскостей (7.62) упрощаются:

$$\begin{aligned} -\omega^2 m \xi &= 2\beta(\eta - \xi) - eE_0, \\ -\omega^2 M \eta &= -2\beta(\eta - \xi) + eE_0. \end{aligned} \quad (7.63)$$

Рассмотрим оптическое колебание и введем обозначение $x = \eta - \xi$. Вычитая второе из уравнений (7.63) из первого, получим:

$$\mu \omega^2 x - 2\beta x = -eE_0, \quad (7.64)$$

где $\mu = mM/(m+M)$ — приведенная масса. Уравнение (7.64) можно представить так:

$$(\omega^2 - \omega_0^2)x = -\frac{eE_0}{\mu}, \quad (7.65)$$

поскольку $\omega_0 = \sqrt{2\beta/\mu}$ — собственная частота колебаний оптического фонона. Из (7.65) следует, что относительное смещение плоскостей составляет величину:

$$x = \eta - \xi = \frac{eE_0/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (7.66)$$

Из (7.66) получаем, что при $\omega \rightarrow \omega_0$ будет наблюдаться резонанс. Используя результат (7.66), для ионного вклада в поляризацию можно получить:

$$P^{\text{ион}} = nex = ne(\eta - \xi) = \frac{ne^2/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2} E_0. \quad (7.67)$$

Общая поляризация состоит из электронной и ионной компонент:

$$P(\omega) = P^{\text{ион}}(\omega) + P(\infty), \quad (7.68)$$

где $P(\infty)$ — электронная поляризация на оптических частотах. Значком ∞ отмечается, что оптические частоты, на которых производятся измерения $\varepsilon_e = \varepsilon_\infty$, много больше характерных частот колебаний ионов. Пользуясь (7.10) и (7.13), запишем (7.68) так:

$$(\varepsilon(\omega) - 1)E_0 = \frac{ne^2/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2}E_0 + (\varepsilon_\infty - 1)E_0. \quad (7.69)$$

Из (7.69) легко получить:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{ne^2/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (7.70)$$

Вычислим, пользуясь (7.70), статическую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(0)$ на низких ($\omega \rightarrow 0$) частотах:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_\infty + \frac{ne^2/\mu}{\omega_0^2} = \varepsilon_\infty + \frac{ne^2}{2\beta}. \quad (7.71)$$

Соотношение (7.71) представляет собой хотя и промежуточный, но важный результат, позволяя вычислить низкочастотную диэлектрическую проницаемость ионных кристаллов. Взяв величину ne^2/μ из (7.71) и подставляя ее в (7.70), получим окончательное соотношение для определения частотного поведения *диэлектрической проницаемости ионных кристаллов*:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_0)^2}. \quad (7.72)$$

Электромагнитное поле фотонов инфракрасного диапазона взаимодействует именно с длинноволновыми оптическими колебаниями (фононами) ионного кристалла. Известно, что в процессе взаимодействия частиц должны выполняться законы сохранения импульса и энергии. В целом для эффективного взаимодействия необходимо выполнение ряда условий:

- 1) $\lambda_{\text{фот}} = \lambda_{\text{фон}}$ (следствие закона сохранения импульса);
- 2) $\omega_{\text{фон}} = \omega_{\text{фот}}$ (следствие закона сохранения энергии);
- 3) фононы должны быть «оптически активными», т. е. при движении ионов в данном колебании должен возникать дипольный момент.

Диапазон частот колебаний кристаллической решетки охватывает область 0–10¹³ Гц. Используя второе условие и максимальную

частоту фононов, вычислим длину волны фотона, который мог бы взаимодействовать с фононами:

$$\lambda_{\text{фот}} = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{10^{13}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м.} \quad (7.73)$$

Отсюда следует, что:

$$\lambda_{\text{фот}} \gg \lambda_{\text{мин}}^{\text{фон}} = 2a, \quad (7.74)$$

где a — параметр кристаллической решетки. Поэтому удовлетворение первого условия ($k_{\text{фот}} = K_{\text{фон}}$) возможно только для длинноволновых фононов, что соответствует центру зоны Бриллюэна.

Характер дисперсии электромагнитных волн в окрестности ω_0 показан на рис. 7.9. Как следует из (7.72), существуют нуль и полюс диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ в окрестности ω_0 . Можно

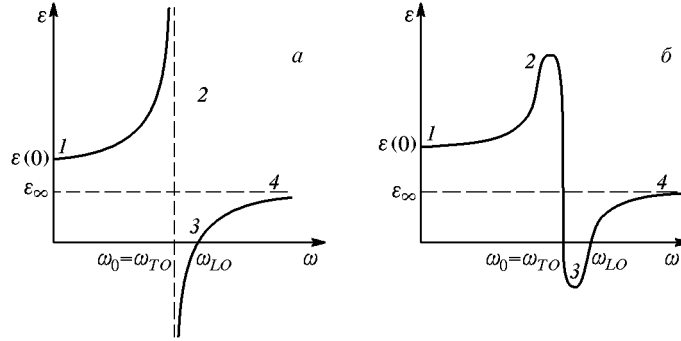


Рис. 7.9. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости диэлектрика с электронной и ионной поляризацией в окрестности частоты дисперсии в инфракрасной области спектра. Случай a — без учета, b — с учетом затухания электромагнитных волн в диэлектрике

доказать, что диэлектрическая проницаемость обращается в бесконечность при совпадении частоты электромагнитной волны с частотой поперечного оптического (TO) фонона, а обращение диэлектрической проницаемости в нуль соответствует продольному оптическому (LO) фонону. Если на кристалл действует электромагнитное поле с $\omega < \omega_{TO}$ (участок 1), то электрическая поляризация определяется электронным и ионным механизмами. При переходе на участок 2 диэлектрическая проницаемость стремится к максимальному значению, и при частоте внешнего поля, близкой к собственной частоте поперечного оптического фонона ω_{TO} , происходит превращение одной волны в другую: фотон поглощается кристаллом, возбуждая фонон. Можно сказать, что на участке 2 нет четкого различия между фотоном и фононом, и говорят о появлении новой квазичастицы — *поляритона*. За счет ангармонизма

TO -фонон рассеивается, возбуждая акустические фононы — кристалл нагревается.

В окрестности частот $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ (участок 3) ионный кристалл практически не пропускает электромагнитные волны. Действительно, при отрицательном значении диэлектрической проницаемости волновой вектор электромагнитной волны в кристалле становится мнимым, что соответствует случаю сильного затухания. Иначе говоря, этот диапазон частот является запрещенным для распространения электромагнитных волн в таком кристалле. Действительно, для волнового вектора электромагнитных волн в кристаллах выполняется:

$$k = \frac{\omega}{c_{\text{ср}}} = \frac{\omega n}{c} = \frac{\omega \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{c}, \quad (7.75)$$

где n — показатель преломления, c — скорость света в вакууме, $c_{\text{ср}}$ — фазовая скорость электромагнитной волны в кристаллической среде. Поскольку для указанного диапазона частот $\varepsilon(\omega) < 0$, то, принимая, что волна является плоской, можем записать:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 \exp(i(\omega t + kx)) = \mathbf{E}_0 \exp\left(i\omega \left(t + \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)}}{c}x\right)\right) = \\ &= \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{|\varepsilon(\omega)|}}{c}x\omega\right) \exp(i\omega t) = \mathbf{E}(x) \exp(i\omega t). \end{aligned} \quad (7.76)$$

Видно, что волна имеет множитель экспоненциального затухания, причем амплитуда уменьшается в e раз на глубине $x = 1/|k|$.

При частоте электромагнитной волны, равной частоте продольного оптического фонона $\omega = \omega_{LO}$, выполняется $\varepsilon(\omega) = 0$. На участке 4 рис. 7.9 частота электромагнитной волны столь велика, что колебания ионов не успевают следовать изменениям электрического поля волны, благодаря чему происходит «выключение» ионной поляризации. На этом участке диэлектрическая проницаемость соответствует оптическому диапазону: $\varepsilon = n^2$, поглощения света на этом участке не наблюдается.

Преобразуем (7.72) при условиях $\omega = \omega_{LO}$, $\omega_0 = \omega_{TO}$, $\varepsilon(\omega) \rightarrow 0$:

$$0 = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_{\infty}}{1 - (\omega_{LO}/\omega_{TO})^2}, \quad (7.77)$$

и получим соотношение *Лиддена–Сакса–Теллера*

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_{\infty}} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}. \quad (7.78)$$

Для ряда ионных и ионно-ковалентных кристаллов соотношение (7.78) выполняется достаточно хорошо (табл. 7.1).

Как известно, нейтронографические исследования позволяют установить вид закона дисперсии для фононов. Близкое к единице значение отношения $\varepsilon(0)/\varepsilon_\infty$ для арсенида галлия указывает на малую ионность данного соединения.

Таблица 7.1. Сравнение данных нейтронографических и диэлектрических исследований в ионных кристаллах

Метод	NaI	KBr	GaAs
$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}}$ (нейтронография)	1,44	1,39	1,07
$\sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty}}$	1,45	1,38	1,08

Поскольку $\varepsilon(0) \geq \varepsilon_\infty$, $\omega_{TO} \leq \omega_{LO}$. В некоторых кристаллах типа алмаза при $K \rightarrow 0$ $\omega_{TO} \approx \omega_{LO}$. Это означает, что $\varepsilon(0) \approx \varepsilon_\infty$, т.е. ионный вклад в поляризацию мал. Действительно, для таких важных для практики кристаллов, как Ge, Si, поглощение в инфракрасном диапазоне мало. Данные кристаллы обладают высокими значениями показателя преломления в инфракрасном диапазоне. Сравнивая квадрат показателя преломления и диэлектрическую проницаемость, можно прийти к выводу, что в германии и кремнии поляризация имеет исключительно электронный характер (табл. 7.2). Диэлектрическая проницаемость германия выше, чем у кремния, благодаря большему номеру в таблице Менделеева и, следовательно, большему значению атомного радиуса.

Таблица 7.2. Диэлектрические и оптические свойства германия и кремния

Порядковый номер в таблице Менделеева	Кристалл	ε_∞	n	n^2
6	Алмаз	5,7	2,42	5,9
14	Si	11,7	3,5	12,3
32	Ge	16,5	4,01	16,0

Отметим, что при $\omega_{TO} \rightarrow 0$ $\varepsilon(0) \rightarrow \infty$. Это так называемая *поляризационная катастрофа* — случай, возникающий при фазовом переходе в сегнетоэлектрическое состояние.

7.7. Дипольная упругая поляризация

Многие молекулы обладают собственным электрическим моментом, т.е. представляют собой диполи. Пример — несимметричные двухатомные молекулы (HCl). Молекула двуокиси углерода CO₂ имеет линейное расположение атомов: O=C=O, следовательно, ее дипольный момент $p = 0$. Напротив, молекула воды

H_2O благодаря строению имеет постоянный дипольный момент $p = 1,85$ Д (дебай) ($1 \text{ Д} = 1 \text{ e (СГСЭ)} \cdot 1 \text{ \AA} = 3,33 \text{ Кл} \cdot \text{м}$). Для молекулы NH_3 $p = 1,46$ Д.

Упругая дипольная поляризация наблюдается лишь в том случае, когда при вынужденных изменениях направлений ориентации

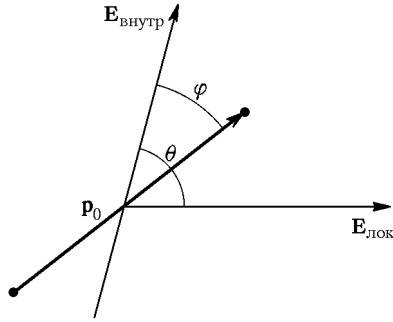


Рис. 7.10. Влияние электрического поля на жестко закрепленный диполь

диполей во внешнем электрическом поле возникает возвращающая сила. Для этого механизма поляризации необходимо, чтобы диполи были более или менее жестко связаны. Упругая дипольная поляризация возможна в твердых диэлектриках и в жидких кристаллах.

Пусть диполь $\mathbf{p}_0$ ориентирован некоторым внутренним электрическим полем (рис. 7.10). Предположим, что образованное внешним полем локальное поле направлено под углом θ к внутреннему полю.

Очевидно, что поле $\mathbf{E}_{\text{лок}}$ приводит

к повороту $\mathbf{p}_0$ на некоторый малый угол φ . Дальнейшему вращению диполя будет препятствовать квазиупругая сила. Пусть $\mathbf{E}_{\text{лок}} \ll \mathbf{E}_{\text{внутр}}$. Предположим, что в результате отклонения диполя $\mathbf{p}_0$ возникает индуцированный дипольный момент $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{\text{лок}}$. Изменение проекции диполя $\mathbf{p}_0$ на направление поля происходит в связи с его поворотом от угла θ при $E = 0$ до угла $(\theta - \varphi)$ при $E \neq 0$:

$$\begin{aligned} p &= p_0 \cos(\theta - \varphi) - p_0 \cos \theta = p_0(\cos \theta \cos \varphi + \sin \theta \sin \varphi - \cos \theta) = \\ &= p_0(\cos \theta(\cos \varphi - 1) + \sin \theta \sin \varphi) = \\ &= p_0 \left(\sin \theta \sin \varphi - \cos \theta \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right), \quad (7.79) \end{aligned}$$

либо, поскольку угол φ мал, то $\sin^2(\varphi/2) \ll \sin \varphi$ и (7.79) можно упростить:

$$p \approx p_0 \sin \theta \sin \varphi. \quad (7.80)$$

Пусть после воздействия электрического поля диполь находится в упругом равновесии. Запишем условие равновесия в виде равенства вращающего и возвращающего моментов:

$$\begin{aligned} M_{\text{вр}} &= M_{\text{возвр}}, \\ [\mathbf{r}_1, \mathbf{f}_1] &= [\mathbf{r}_2, \mathbf{f}_2], \end{aligned} \quad (7.81)$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, проведенный из точки вращения в точку приложения силы. Для случая рис. 7.10 получим (q — заряд диполя):

$$\left[\frac{1}{2} \mathbf{d}_0, q \mathbf{E}_{\text{внутр}} \right] = \left[\frac{1}{2} \mathbf{d}_0, q \mathbf{E}_{\text{лок}} \right], \quad (7.82)$$

$$[\mathbf{p}_0, \mathbf{E}_{\text{внутр}}] = [\mathbf{p}_0, \mathbf{E}_{\text{лок}}].$$

Из (7.82) следует, что

$$p_0 E_{\text{внутр}} \sin \varphi = p_0 E_{\text{лок}} \sin (\theta - \varphi). \quad (7.83)$$

При $\mathbf{E}_{\text{лок}} \ll \mathbf{E}_{\text{внутр}}$ получим $\sin (\theta - \varphi) \approx \sin \theta$, тогда из (7.83) следует:

$$\sin \varphi = \frac{E_{\text{лок}}}{E_{\text{внутр}}} \sin \theta. \quad (7.84)$$

Исключим $E_{\text{внутр}}$, пользуясь выражением для энергии диполя:

$$U_0 = -(\mathbf{p}_0, \mathbf{E}_{\text{внутр}}) = -p_0 E_{\text{внутр}} \cos \varphi \approx -p_0 E_{\text{внутр}}. \quad (7.85)$$

Из (7.85) получим:

$$|E_{\text{внутр}}| = \frac{|U_0|}{p_0}. \quad (7.86)$$

Подставляя (7.86) в (7.84) и затем в (7.80), имеем:

$$p = \frac{p_0^2 \sin^2 \theta}{|U_0|} E_{\text{лок}}, \quad (7.87)$$

следовательно, статическая поляризуемость может быть представлена соотношением

$$\alpha_{\text{дип}} = \frac{p_0^2}{|U_0|} \sin^2 \theta. \quad (7.88)$$

Анализ формулы (7.88) показывает, что рассмотренная модель приводит к анизотропии поляризуемости: $\alpha_{\text{дип}} = p_0^2/|U_0|$ при $\mathbf{E}_{\text{лок}} \perp \mathbf{p}_0$, $\alpha_{\text{дип}} = 0$ при $\mathbf{E}_{\text{лок}} \parallel \mathbf{p}_0$.

Если диэлектрик поликристаллический (например, керамика), то диполи расположены хаотически. Усредним выражение (7.88). Очевидно, что вдоль одной из трех произвольно выбранных осей ориентирована 1/3 часть всех зерен. Направим электрическое поле вдоль этой оси. В этом случае вклад в поляризуемость выбранных зерен равен нулю, напротив, вклад остальных зерен максимален, следовательно,

$$\overline{\alpha}_{\text{дип}} = \frac{2}{3} \frac{p_0^2}{|U_0|}. \quad (7.89)$$

7.8. Температурная зависимость дипольной поляризации

Эта зависимость была исследована П. Дебаем (1912) для объяснения высокой диэлектрической проницаемости воды и других полярных жидкостей. При 300 К на низких частотах для воды $\varepsilon \approx 80$, на высоких — $\varepsilon_{\infty} = n^2 = 1,77$. Такое различие объясняется запаздыванием переориентации полярных молекул воды при воздействии переменного электрического поля на частотах 10^9 – 10^{10} Гц. Когда $E = 0$, диполи ориентированы хаотически, поляризация отсутствует. Если $E > 0$, часть диполей ориентируется по полю, возникает равновесное термодинамическое состояние. Однако тепловые колебания препятствуют ориентации всех диполей. Чем выше напряженность поля, тем большая часть диполей ориентирована параллельно полю.

В полярных газах поворот диполей происходит свободно. В жидкостях взаимодействие диполей с окружающими молекулами несколько препятствует процессам переориентации, что проявляется как «трение» или «вязкость». В полярных кристаллах возможность переориентации диполей сильно ограничена.

При расчетах дипольной поляризуемости необходимо рассматривать статистические модели.

От величины электрического поля зависит концентрация изменивших свое положение диполей. Поэтому вычислим средний

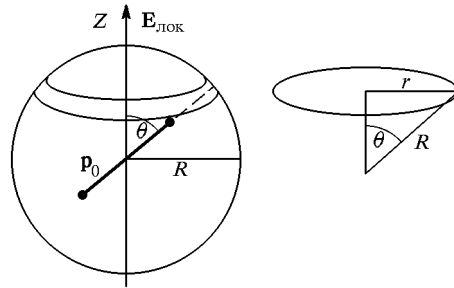


Рис. 7.11. К расчету дипольной поляризации

дипольный момент единицы объема. Рассмотрим сферический объем диэлектрика с произвольным радиусом R , содержащий N диполей. Тогда получим:

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} = \alpha_{\text{дип}}\mathbf{E}_{\text{лок}}, \quad (7.90)$$

$$|\mathbf{p}| = \bar{p} = \frac{\int dP(\theta)}{\int dN(\theta)}, \quad (7.91)$$

где dN — число диполей, направленных под углом θ к $\mathbf{E}_{\text{лок}}$ (рис. 7.11) в единице объема, $\bar{p}$ — проекция среднего дипольного момента на выбранное направление.

Предположим вначале, что $E_{\text{лок}} = 0$, и рассчитаем $\bar{p}$. Очевидно, что dN пропорционально площади кольца $dS = ldx$, где l — длина окружности и dx — ширина кольца. Тогда имеем:

$$dN = 2\pi R^2 \sin \theta d\theta = c \sin \theta d\theta. \quad (7.92)$$

где $c = 2\pi R^2$. Действительно, из рис. 7.11 следует, что длина дуги кольца $l = 2\pi r$, при этом $r = R \sin \theta$; $dx = R d\theta$. Проекция изменения дипольного момента на направление электрического поля Z может быть вычислена согласно соотношению:

$$dP = p_0 \cos \theta dN. \quad (7.93)$$

Тогда, подставляя (7.92) и (7.93) в (7.91), получим:

$$\bar{p} = \frac{\int dP}{\int dN} = \frac{\int_0^\pi c p_0 \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi c \sin \theta d\theta} = 0. \quad (7.94)$$

Действительно, в отсутствие электрического поля все диполи должны быть ориентированы хаотически.

Пусть $E_{\text{лок}} \parallel Z > 0$. Тогда потенциальная энергия диполя, находящегося в электрическом поле, может быть вычислена согласно соотношению

$$U = -(\mathbf{p}, \mathbf{E}_{\text{лок}}) = -p_0 E_{\text{лок}} \cos \theta. \quad (7.95)$$

Согласно закону распределения Больцмана вероятность f найти диполь в кольце от θ до $\theta + d\theta$ имеет вид

$$f = \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{p_0 E_{\text{лок}}}{k_B T} \cos \theta\right). \quad (7.96)$$

Тогда вместо (7.92) следует записать:

$$dN = c \exp\left(\frac{p_0 E_{\text{лок}}}{k_B T} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta. \quad (7.97)$$

а вместо (7.93), с учетом (7.96), получим:

$$dP = c p_0 \exp\left(\frac{p_0 E_{\text{лок}}}{k_B T} \cos \theta\right) \cos \theta \sin \theta d\theta. \quad (7.98)$$

В данном случае физический смысл распределения Больцмана (7.96) — это вероятность ориентации молекулы параллельно внешнему электрическому полю при данной температуре T .

Вычислим нормированное значение средней величины проекции дипольного момента на направление электрического поля:

$$\frac{\bar{p}}{p_0} = \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ax} x dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a} = L(a). \quad (7.99)$$

где введены обозначения: $a = p_0 E_{\text{лок}} / (k_B T)$, $x = \cos \theta$, $L(a)$ — функция Ланжевена. Общий вид функции Ланжевена показан на

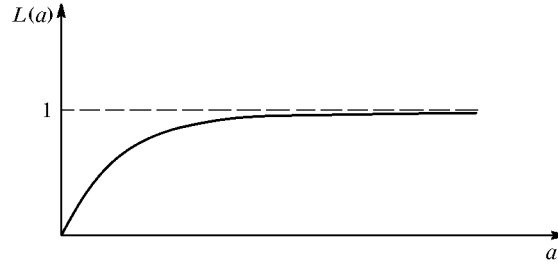


Рис. 7.12. График функции Ланжевена

рис. 7.12. Видно, что при малых значениях аргумента эта функция имеет вид линейной зависимости, при больших наступает насыщение.

Действительно, если поле $E_{\text{лок}}$ мало ($p_0 E_{\text{лок}} \ll k_B T$), то функцию Ланжевена можно разложить в ряд:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots, \quad (7.100)$$

и для малых полей ограничиться первым членом:

$$L(a) \approx \frac{a}{3}. \quad (7.101)$$

Тогда (7.90) примет вид

$$\mathbf{P} = \frac{p_0^2}{3k_B T} \mathbf{E}_{\text{лок}}. \quad (7.102)$$

Отсюда следует явный вид для поляризуемости при дипольной поляризации:

$$\alpha_{\text{дип}} = \frac{p_0^2}{3k_B T}. \quad (7.103)$$

Соотношение (7.102) впервые было получено П. Дебаем. Уменьшение поляризуемости при повышении температуры означает, что

тепловое хаотическое движение молекул препятствует ориентации диполей в электрическом поле. Соотношение (7.103) указывает на сильную температурную зависимость поляризуемости и, как следствие, диэлектрической проницаемости, и может служить признаком, указывающим, наряду с высоким значением диэлектрической проницаемости, на существование в исследованном диэлектрике дипольной (ориентационной) поляризации.

7.9. Диэлектрическая релаксация. Уравнение Дебая

Будем различать «быстрые» и «медленные» поляризационные процессы. Пусть к диэлектрику в момент t_0 приложено поле E_0 (рис. 7.13). В момент приложения напряжения происходит резкий

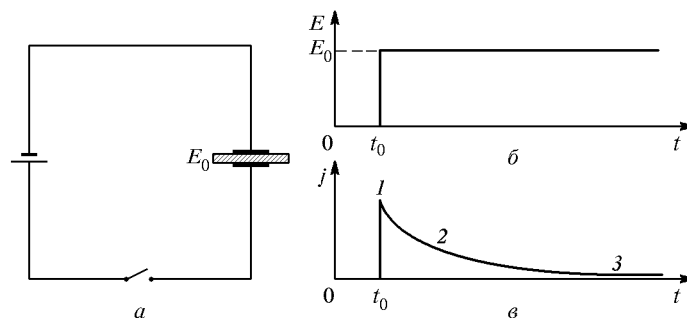


Рис. 7.13. Зависимость плотности тока от времени в диэлектрике с потерями: а — схема включения диэлектрика; б — зависимость внешнего поля от времени; в — зависимость плотности тока от времени

скачок электрического тока, обусловленный установлением «быстрых» типов поляризации и зарядкой емкости-конденсатора (участок 1). К «быстрым» видам поляризации, характерным для идеальных монокристаллов-диэлектриков, можно отнести электронную, ионную и дипольную поляризации.

Затем во многих диэлектриках наблюдается плавное уменьшение тока со временем (участок 2). При этом происходит установление «медленных» типов поляризации. Обычно «быстрые» процессы поляризации представляют собой различные виды упругой, а более медленные — тепловой (релаксационной) поляризации (§7.3). Последние часто определяются реальной дефектной структурой диэлектрика (например, тепловая электронная поляризация связана с наличием точечных дефектов — ловушек — и с перераспределением «свободных» электронов между ними под влиянием электрического поля; аналогичную природу имеет ионная тепловая поляризация) или возникают при слабой связи поляризованных частиц (молекулярных диполей) со структурой диэлек-

трика (дипольная тепловая поляризация, например, характерно проявляет себя в процессе фазового перехода воды «жидкость—твердое тело»).

Через некоторое время ток снижается до постоянного значения, называемого током насыщения (участок 3) и связанного с малой, но конечной проводимостью.

Вообще, термином «релаксация» принято обозначать процесс возвращения в состояние термодинамического равновесия некоторой макроскопической системы, выведенной из такого состояния. При релаксационной поляризации после включения электрического поля ослабляется хаотическое тепловое движение слабосвязанных ионов, электронов, молекулярных диполей: часть из них оказывается закрепленной электрическим полем в позициях, соответствующих поляризованному состоянию. После выключения поля за счет тепловых колебаний решетки хаотическая ориентация диполей постепенно восстанавливается, благодаря чему через некоторое время исчезает поляризованное состояние.

Пусть в постоянном электрическом поле E_0 возникла и установилась поляризация P_0 . Если поле выключить в момент времени

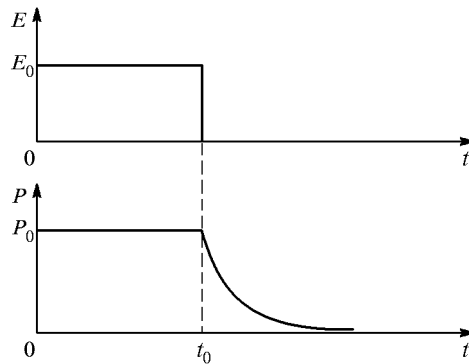


Рис. 7.14. Релаксация поляризации диэлектрика

$t = t_0$, поляризация вследствие релаксационных механизмов будет уменьшаться постепенно (рис. 7.14).

Будем считать, что скорость уменьшения поляризации во времени пропорциональна ее начальному значению:

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} \sim -\mathbf{P}. \quad (7.104)$$

Это предположение основано на известном из термодинамики положении о том, что скорость приближения системы к равновесию пропорциональна величине отклонения от равновесного состояния.

Тогда можно представить (7.104) явным образом:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau}P, \quad (7.105)$$

где τ — *время релаксации*: коэффициент, имеющий размерность времени и зависящий от свойств диэлектрика и температуры.

Решение обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка (7.105) хорошо известно:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Если к диэлектрику приложено переменное электрическое поле, то изменение поляризации во времени $P(t)$ можно описать уравнением:

$$\frac{dP}{dt} + \frac{1}{\tau}P = gE_0 \exp(i\omega t), \quad (7.106)$$

где g — некоторый коэффициент. Решение (7.106) будем искать в виде:

$$P = P_0 \exp(-t/\tau) + P_1 \exp(i\omega t). \quad (7.107)$$

Подстановка (7.107) в (7.106) дает:

$$P_1 = \frac{g\tau}{1 + i\omega\tau} E_0. \quad (7.108)$$

Подставляя (7.108) в (7.107), получим:

$$P = P_0 \exp(-t/\tau) + \frac{g\tau}{1 + i\omega\tau} E_0 \exp(i\omega t). \quad (7.109)$$

Очевидно, что первый член, описывающий переходный процесс установления поляризации, будет стремиться к нулю при $t \rightarrow \infty$, вследствие чего стационарное решение имеет вид

$$P(t) = P_T(t) = \frac{g\tau}{1 + i\omega\tau} E_0 \exp(i\omega t). \quad (7.110)$$

Суммарная поляризация диэлектрика, помимо рассмотренного «теплого» вклада $P_T(t)$, обязательно будет включать в себя и упругие механизмы поляризации. Рассмотрим наиболее простой случай, когда из упругих типов поляризации диэлектрик имеет только электронную, существование которой обязательно в любом диэлектрике. Используя соотношение (7.10), можно записать

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \frac{P_T + P_{эл}}{\varepsilon_0 E} = \frac{g\tau/\varepsilon_0}{1 + i\omega\tau} + \chi_{эл}, \quad (7.111)$$

где $\chi_{эл} = \varepsilon_\infty - 1$ — диэлектрическая восприимчивость для электронной поляризации. Поэтому диэлектрическую проницаемость (7.111), которая в данном случае является комплексной величиной, представим так:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{g\tau/\varepsilon_0}{1 + i\omega\tau}. \quad (7.112)$$

Неизвестный коэффициент g в соотношении (7.112) можно исключить, если предположить, что нам известна величина $\varepsilon(0)$ — статическая диэлектрическая проницаемость, которая измеряется на низких частотах стандартным методом диэлектрического конденсатора. Тогда из (7.112) следует, что статическая диэлектрическая проницаемость должна иметь вид

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_\infty + \frac{g\tau}{\varepsilon_0}. \quad (7.113)$$

Используя (7.113), представим (7.112) в форме

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}. \quad (7.114)$$

Соотношение (7.114) имеет большое значение в теории релаксации и потерь диэлектриков и было получено П. Дебаем. Оно опи-

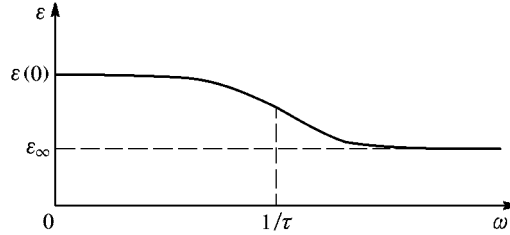


Рис. 7.15. Релаксационный диэлектрический спектр

сывает *дисперсию* (частотную зависимость) *тепловой* (релаксационной) *поляризации*.

Выделим из (7.114) действительную и мнимую части:

$$\varepsilon' = \varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (7.115)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (7.116)$$

Действительная часть (7.115) представляет собой диэлектрическую проницаемость диэлектрика с тепловой поляризацией и дает явный вид дисперсии $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ (релаксационный диэлектрический спектр, рис. 7.15).

Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости (7.116) является одной из физических характеристик потерь диэлектрика.

Диэлектрическая проницаемость снижается по мере увеличения частоты, в особенности в частотном диапазоне вблизи $\omega_0 = 1/\tau$. Легко показать, что это значение соответствует перегибу кривой $\varepsilon(\omega)$. Такая дисперсия называется *релаксационной*. Сравнивая характер дисперсии для диэлектрической проницаемости, связанной с упругими типами поляризации (рис. 7.6, 7.9), со спектром рис. 7.15, можно установить существенное различие резонансного и релаксационного спектров. В последнем случае на всех частотах $d\varepsilon/d\omega < 0$, в то время как при резонансной дисперсии $d\varepsilon/d\omega$ меняет знак.

7.10. Диэлектрические потери

Диэлектрические потери представляют собой часть электрической энергии, которая, в конечном счете, затрачивается на нагревание диэлектрика. В отличие от нагревания проводника при протекании тока, диэлектрические потери имеются только в переменном электрическом поле. Обычно проводимость диэлектрика мала даже в сильных полях, поэтому нагревание за счет электропроводности незначительно. Следовательно, под действием переменного поля диэлектрик нагревается гораздо сильнее, чем при той же величине постоянного поля. В зависимости от концентрации примесей или структурных дефектов величина диэлектрических потерь может изменяться в десятки и сотни раз при сравнительно малом изменении диэлектрической проницаемости.

Очевидно, что механизмы диэлектрических потерь будут понятными лишь при изучении динамических свойств различных процессов поляризации диэлектриков.

Важной физической характеристикой, непосредственно определяемой из опыта, является тангенс угла диэлектрических потерь. В электротехнике потери, связанные со сдвигом фаз между током и напряжением, обычно определяют углом φ (рис. 7.16). Для диэлектриков обычно выполняется $\varphi \approx \pi/2$, поэтому обычно используют дополнительный угол $\delta = \pi/2 - \varphi$. Тогда из рис. 7.16

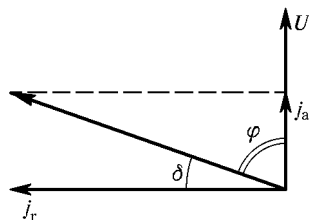


Рис. 7.16. Векторная диаграмма сдвига фаз между током и напряжением

следует, как можно вычислить такую характеристику сдвига фаз, как тангенс угла диэлектрических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{j_a}{j_r}, \quad (7.117)$$

т. е. как отношение активной и реактивной компонент тока (отношение тока потерь к току смещения). Естественно, что введение $\operatorname{tg} \delta$ имеет смысл только для переменного электрического поля.

Для исследовательских и расчетных целей обычно используют схемы замещения (рис. 7.17), при этом считают, что сопротивление R , на котором происходит выделение тепла, определяется ди-

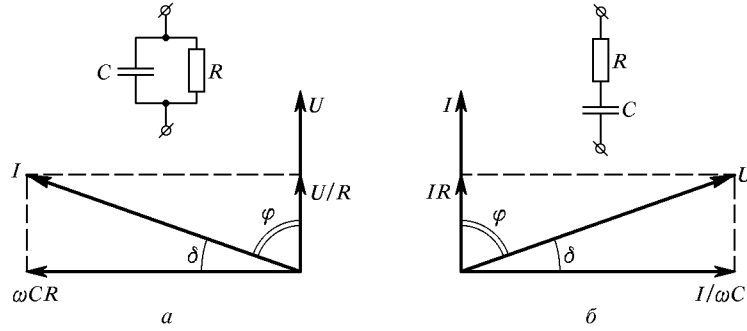


Рис. 7.17. Параллельная и последовательная схема замещения для диэлектрического конденсатора с потерями

электрическими потерями, а конденсатор емкостью C заполнен идеальным диэлектриком. Для обеих схем замещения считается, что сопротивление потерь R одинаково.

Рассмотрим параллельную схему замещения (рис. 7.17а). Для этого случая значение тангенса угла потерь можно определить с помощью формулы

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{1}{\omega CR}. \quad (7.118)$$

В случае последовательного соединения (рис. 7.17б) имеем:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{IR}{I/\omega C} = \omega CR. \quad (7.119)$$

Следовательно, в зависимости от типа схемы замещения, результаты по $\operatorname{tg} \delta$ могут быть значимо разными: для параллельной схемы (7.118) зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты должна быть обратно пропорциональной, при последовательной схеме диэлектрические потери растут с ростом частоты.

Случай, соответствующий соотношению (7.118), очевидно, характеризует потери, обусловленные конечной электропроводностью диэлектрика за счет джоулева тепла (токи утечки). Естественно, что вклад этого механизма уменьшается с ростом частоты. Напротив, последовательная схема замещения (7.119) более точно соответствует собственно диэлектрическим потерям.

Таким образом, выбор той или иной схемы замещения при описании свойств диэлектрика определяется реальными частотными зависимостями $\operatorname{tg} \delta(\omega)$. Во многих диэлектриках имеется и более сложная зависимость $\operatorname{tg} \delta(\omega)$, что говорит о комбинации различных механизмов диэлектрических потерь.

Пусть конденсатор с диэлектриком подключен к источнику переменного напряжения $U_0 \exp(i\omega t)$. Реактивный ток в цепи с емкостью опережает напряжение по фазе на $\pi/2$:

$$I_C = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} = i\omega C U_0 \exp(i\omega t) = \omega C U \exp(i\pi/2) = I_0 \exp(i(\omega t + \pi/2)), \quad (7.120)$$

где Q — заряд конденсатора, $I_0 = \omega C U_0$ — амплитуда силы тока. Через конденсатор может протекать ток проводимости (утечки)

$$I_a = gU, \quad (7.121)$$

где $g = 1/R_a$ — активная проводимость. Тогда полный ток через конденсатор имеет значение

$$I = I_C + I_a = (i\omega C + g)U = i\omega C^* U = i\omega \varepsilon^* C_0 U, \quad (7.122)$$

где C_0 — емкость конденсатора тех же размеров без диэлектрика, и введена комплексная диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''. \quad (7.123)$$

Отметим, что иногда в определении (7.123) перед мнимой частью ставят знак «минус».

Следовательно, можно записать (7.122) так:

$$I = i\omega C^* U = \omega \varepsilon'' C_0 U + i\omega \varepsilon' C_0 U = I_a + iI_r. \quad (7.124)$$

Используя (7.122) и определение (7.117), можно вычислить

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{\omega \varepsilon'' C_0 U}{\omega \varepsilon' C_0 U} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (7.125)$$

Из (7.124) следует взаимосвязь между различными характеристиками диэлектрических потерь — $\operatorname{tg} \delta$ и ε'' .

Очевидно, что конечная электропроводность увеличивает параметры ε'' , $\operatorname{tg} \delta$, поскольку они зависят от плотности активного

тока. Пусть отсутствуют медленные механизмы поляризации, т. е. $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$, и ток утечки соответствует току насыщения. В слабых полях выполняется закон Ома, и для плотности активной составляющей тока имеем

$$j_a = \sigma E. \quad (7.126)$$

Плотность реактивной составляющей тока, текущей через конденсатор, вычисляется так:

$$j_r = \frac{I_r}{S} = \frac{\omega C U}{S} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E, \quad (7.127)$$

поскольку имеют место формулы:

$$E = \frac{U}{d}, \quad (7.128)$$

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty S}{d}, \quad (7.129)$$

где S — площадь плоского конденсатора, d — расстояние между его обкладками.

Тогда, используя определение (7.117) и соотношения (7.126) и (7.127), получим выражение для тангенса потерь и мнимой части диэлектрической проницаемости диэлектрика с активной проводимостью:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma E}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}, \quad (7.130)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (7.131)$$

Из (7.130) и (7.131) следует, что электропроводность сказывается на величине $\operatorname{tg} \delta$ и ε'' только на низких частотах (параллельная схема замещения, соотношение (7.117)). При низких температурах и высоких частотах влиянием электропроводности на диэлектрические свойства можно пренебречь. Интересно отметить, что на сверхвысоких частотах (СВЧ) $\operatorname{tg} \delta$ полупроводников, который обусловлен главным образом их проводимостью, обычно становится настолько низким, что эти кристаллы можно использовать как диэлектрики.

Для случая поляризации релаксационного типа явный вид величин ε' и ε'' дается уравнением Дебая и соотношениями (7.115) и (7.116). Учтем сейчас, наряду с электронным типом поляризации, наличие медленных механизмов поляризации, при этом будем считать ток проводимости равным нулю. Тогда имеем:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2}. \quad (7.132)$$

Анализируя выражение (7.115), легко получить, что при низкой частоте $\varepsilon' = \varepsilon(0)$, а на высоких (в оптическом диапазоне) частотах $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_\infty$ (рис. 7.15). Анализ (7.116) показывает, что $\varepsilon'' \rightarrow 0|_{\omega \rightarrow 0}$ и $\varepsilon'' \rightarrow 0|_{\omega \rightarrow \infty}$. Следовательно, мнимая часть ε'' должна иметь максимум на дисперсионной зависимости:

$$\frac{d\varepsilon''}{d\omega} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\tau}{1 + \omega^2\tau^2} - \frac{2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega^2\tau^3}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} = 0. \quad (7.133)$$

Частота, на которой ε'' достигает максимума, имеет значение

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau}, \quad (7.134)$$

что соответствует точке перегиба функции $\varepsilon'(\omega)$ (рис. 7.15). Аналогично можно показать, что функция $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ также имеет максимальное значение, однако оно достигается на более высокой частоте

$$\omega'_{\max} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty}}. \quad (7.135)$$

Следовательно, для поляризации релаксационного типа на высоких частотах, при $\omega\tau \gg 1$, такие характеристики потерь, как ε'' , $\operatorname{tg} \delta$, будут уменьшаться вплоть до нуля, поскольку относительно медленные механизмы релаксационной поляризации будут отставать по фазе от переменного электрического поля и не будут давать вклад в комплексную диэлектрическую проницаемость.

Когда в диэлектрике присутствуют механизмы упругой поляризации, то экспоненциальный закон (7.104) установления поляризации в релаксационных процессах при включении (выключении) электрического поля не имеет места. Например, при выключении электрического поля должны возникнуть затухающие колебания частиц, ответственных за данный тип поляризации. Поэтому динамические свойства упругой поляризации целесообразно описывать моделью гармонического осциллятора с затуханием, связанным с диэлектрическими потерями. Полученное при таких предположениях дифференциальное уравнение будет аналогичным уравнению, описывающему колебания маятника в среде с трением. Микроскопические механизмы, ответственные за такое «диэлектрическое трение», весьма сложны и многочисленны.

Так, потери в ионных кристаллах возникают вследствие энергетического обмена между оптическими (отвечающими за ионную поляризацию) и акустическими модами колебаний (последние представляют собой «тепловой резервуар» кристалла). В результате энергия электрического поля рассеивается, превращаясь в

тепло. На языке квазичастиц процесс такого рассеяния можно описать, если представить его как процесс *взаимодействия* фононов различных типов, идущий с изменением числа этих частиц — их рождением и уничтожением. В идеальном, не содержащем дефектов и примесей, кристалле, атомы которого колеблются по гармоническим законам, фононы не взаимодействуют. В реальных кристаллах существуют различные процессы, приводящие к фонон-фононному взаимодействию. Так, дефекты структуры кристалла (дислокации, точечные дефекты и примеси), вызывая локальные деформации решетки, меняют ее упругие свойства и приводят к *двухфононному взаимодействию* — рассеянию оптических фононов на статических полях деформаций. Даже если дефекты структуры отсутствуют, то фонон-фононное взаимодействие будет происходить вследствие ангармонизма колебаний атомов (трехфононное взаимодействие) и, очевидно, будет увеличиваться по мере увеличения температуры. Например, два оптических фонона могут породить акустический (тепловой) фонон.

Любые процессы диссипации электрической энергии в осцилляторной модели ионного кристалла учитывают, введением в уравнение движения приведенной массы μ члена с коэффициентом затухания $2\lambda'$:

$$\mu\ddot{x} + 2\lambda'\dot{x} + \beta x = eE_{\text{лок}} \exp(i\omega t), \quad (7.136)$$

где $x = \eta - \xi$ — амплитуда относительного смещения разноименно заряженных атомных плоскостей (см. соотношения (7.60)–(7.64)). Обозначая $\lambda = \lambda'/\mu$ и $\omega_{01}^2 = \beta/\mu$, получим:

$$\ddot{x} + 2\lambda\dot{x} + \omega_{01}^2 x = \frac{eE_{\text{лок}}}{\mu} \exp(i\omega t), \quad (7.137)$$

где ω_{01} — собственная частота осциллятора без трения.

Если учесть только стационарное решение уравнения (7.137), получим:

$$x = \frac{eE_{\text{лок}} \exp(i\omega t)}{\mu(\omega_{01}^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega)}. \quad (7.138)$$

Принимая во внимание, что ионный вклад в поляризацию определяется соотношением $P = nex$ (n — концентрация ионов), уравнение (7.137) может быть записано так:

$$\ddot{P} + 2\lambda\dot{P} + \omega_{01}^2 P = \frac{ne^2}{\mu} E_{\text{лок}} \exp(i\omega t). \quad (7.139)$$

Если применить для $E_{\text{лок}}$ выражение (7.24), уравнение (7.139) примет вид

$$\ddot{P} + 2\lambda\dot{P} + \left(\omega_{01}^2 - \frac{ne^2}{3\varepsilon_0\mu}\right) P = \frac{ne^2}{\mu} E_0 \exp(i\omega t). \quad (7.140)$$

где E_0 — амплитуда среднего макроскопического поля. Из (7.140) следует, что учет поляризации среды приводит к понижению собственной частоты колебаний частиц:

$$\omega_0^2 = \omega_{TO}^2 = \omega_{01}^2 - \frac{ne^2}{3\mu\epsilon_0}. \quad (7.141)$$

Очевидно, что второй член в (7.141) не существует для оптических колебаний, не вызывающих осциллирующих дипольных моментов.

Следовательно, решение (7.139) для ионной поляризации имеет вид

$$P = \frac{ne^2/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega} E_0 \exp(i\omega t). \quad (7.142)$$

Из вида (7.142) можно заключить, что поляризация P становится комплексной и отстает по фазе от электрического поля на некоторый угол, связанный с диэлектрическими потерями:

$$P = P_0 \exp(i(\omega t - \alpha)). \quad (7.143)$$

Из (7.142) легко получить выражение для вклада в комплексную диэлектрическую проницаемость от ионной поляризации $\epsilon^* = 1 + \chi = 1 + P/(\epsilon_0 E)$:

$$\epsilon^* = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0\mu(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega)}. \quad (7.144)$$

Учитывая наличие электронной поляризации и действуя аналогично § 7.6, получим:

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon(0) - \epsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2 + i\Gamma\omega/\omega_{TO}}, \quad (7.145)$$

где ω_{TO} — частота поперечного оптического фонона, определяемая (7.141), и $\Gamma = 2\lambda/\omega_{TO}$ — нормированная константа затухания. Соотношение (7.141) — это *уравнение Друде-Лоренца*, описывающее резонансный дисперсионный диэлектрический спектр с учетом затухания.

Разделим в (7.145) действительную и мнимую части:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon(0) - \epsilon_\infty)(1 - \omega/\omega_{TO}^2)}{(1 - \omega^2/\omega_{TO}^2)^2 + \Gamma^2\omega^2/\omega_{TO}^2}, \quad (7.146)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon(0) - \epsilon(\infty))(\omega/\omega_{TO})\Gamma}{(1 - \omega^2/\omega_{TO}^2)^2 + \Gamma^2\omega^2/\omega_{TO}^2}, \quad (7.147)$$

Из (7.147) следует, что $\varepsilon''(\omega) > 0$ при любом значении частоты. Действительно, коэффициент потерь, характеризующий выделение тепла в диэлектрике за счет диссипации электрической энергии, должен быть всегда положителен вследствие второго начала термодинамики.

Из (7.146) и (7.147) следует, что при $\omega < \omega_{TO}$ ε' и ε'' возрастают при увеличении частоты и достигают максимума в окрестности $\omega \approx \omega_{TO}$.

Используя (7.146) и (7.147), можно получить величину $\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$. Однако $\operatorname{tg} \delta$ не может служить удобной характеристикой потерь для любых частот электрического поля, поскольку, как и ε' , меняет знак при переходе через резонансную частоту. Поэтому более правильно использовать выражение для $\operatorname{tg} \delta$ в области СВЧ и радиочастотного (РЧ) диапазонов, т.е. при $\omega \ll \omega_{TO}$:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta(\omega) &= \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)(\omega/\omega_{TO})\Gamma}{\varepsilon_\infty + (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)(1 - \omega^2/\omega_{TO}^2)} \approx \\ &\approx \left(1 - \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon(0)}\right) \left(\frac{\omega}{\omega_{TO}}\right) \Gamma. \quad (7.148) \end{aligned}$$

Анализ выражения (7.146) дает.

1. Для случая резонансной (осцилляторной) модели ионного кристалла тангенс угла диэлектрических потерь на СВЧ и РЧ прямо пропорционален частоте. Вспоминая, что для последовательной схемы замещения (рис. 7.17б) тангенс потерь также пропорционален частоте (7.118), можем сказать, что диэлектрик с такой частотной зависимостью потерь допускает корректное описание посредством последовательной схемы. Понятно также, что возрастание диэлектрических потерь с ростом частоты представляет собой серьезную проблему с точки зрения применения диэлектрических материалов на высоких частотах.

2. Для того чтобы диэлектрические потери на СВЧ были минимальными, следует использовать материалы с большими значениями ω_{TO} .

Вообще, применения диэлектрических материалов и кристаллов весьма разнообразны: элементы оптических систем (призмы, окна для распространения света в широком интервале длин волн — от инфракрасного до ультрафиолетового диапазона, оптические волноводы), изделия электротехники и электроники (электроизоляционные материалы, материалы для конденсаторов и микросхем, диэлектрические подложки и антенны, миниатюрные волноводы и резонаторы в технике СВЧ, элементы акустических систем).

7.11. Активные диэлектрики

Для всех типов вышерассмотренных диэлектриков поляризация возникала как реакция на действие электрического поля. Однако существует ряд диэлектрических кристаллов, в которых возникновение поляризации обусловлено не только внешним электрическим полем. К числу таких диэлектриков относят, прежде всего, пьезоэлектрики, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и электреты. Соответствующие эффекты — пьезоэлектричество и электрокалорический эффект, сегнетоэлектричество, прямой и обратный пьезоэлектрические эффекты, электретный эффект — являются полярными и могут существовать только в анизотропных средах.

Сегнетоэлектричество — эффект возникновения и существования в некоторых кристаллах *спонтанной* (т.е. существующей в отсутствие внешних воздействий) поляризации $\mathbf{P}_S$. Особенностью сегнетоэлектрических кристаллов является то обстоятельство, что в них $\mathbf{P}_S$ существует в определенной температурной области (сегнетоэлектрической или полярной фазе), отделенной от параэлектрической фазы точкой сегнетоэлектрического фазового перехода. К настоящему времени известно более тысячи кристаллов, обладающих сегнетоэлектричеством, например, титанат бария, дигидрофосфат калия (KDP), сегнетова соль, сульфат лития, триглицинсульфат, ниобат лития и др. Однако поляризованное состояние сегнетоэлектрического образца является энергетически невыгодным, вследствие чего в сегнетоэлектриках, если не принять специальных мер, возникают малые области (сегнетоэлектрические домены), где сохраняется спонтанная поляризация, однако в соседних доменах ее направление противоположно. Важно, что направление вектора $\mathbf{P}_S$ в домене может быть изменено путем приложения электрического поля, причем новое положение также будет устойчивым и в отсутствие поля.

Сегнетоэлектрики с управляемой электрическим полем доменной структурой рассматривают в качестве перспективных элементов постоянных перепрограммируемых запоминающих устройств, не требующих источника энергии. Сегнетоэлектрики, имеющие большие значения диэлектрической проницаемости (порядка нескольких сот и тысяч единиц), широко применяют для производства миниатюрных конденсаторов большой емкости.

Пьезоэлектричеством (от греч. «пирос» — огонь) называют способность кристаллов определенной симметрии электрически поляризоваться при изменении температуры окружающей среды. Поскольку внешнее воздействие изотропно, а реакция кристалла имеет симметрию полярного вектора, источник анизотропии данного эффекта следует искать в строении кристалла. Критерием существования названных полярных эффектов (необходимым, но недостаточным условием) является отсутствие центра симметрии. Дей-

ствительно, наличие поляризации, вызванной неполярным воздействием, приводит к физической неравнозначности кристаллографического направления, которому коллинеарен вектор поляризации. Однако присутствие центра симметрии как раз делает эквивалентными все точки, лежащие на прямых, проходящих через центр симметрии и находящихся от него на равных расстояниях. Для существования пьезоэлектричества, помимо отсутствия центра симметрии, необходимо еще наличие единичного полярного направления. Уместно напомнить, что *единичным (особенным)* называют единственное, не повторяющееся в кристалле направление; *полярное* направление — такое, концы которого физически и геометрически неэквивалентны. Совместное действие указанных критериев ограничивает число классов симметрии пьезоэлектрических кристаллов десятью: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$. Ярким представителем кристаллов этого типа является турмалин.

В таких кристаллах, наряду с пьезоэлектрическим эффектом, существует и ему обратный — *электрокалорический эффект*, суть которого в изменении температуры образца пьезоэлектрика при наложении электрического поля определенного знака и направления.

Здесь следует отметить, что между пьезоэлектриками и сегнетоэлектриками существует определенная взаимосвязь. Действительно, симметрия сегнетоэлектрических кристаллов в полярной фазе обязательно должна совпадать с симметрией одного из пьезоэлектрических классов симметрии, тем самым сегнетоэлектрики обладают и пьезоэлектрическими свойствами, причем значения пьезоэлектрических коэффициентов у них гораздо выше, чем у пьезоэлектриков.

Специфические свойства пьезоэлектриков используются для высокоточного измерения изменений температуры, в приборах ночного видения, для определения мощности электромагнитного излучения.

Прямой пьезоэлектрический эффект состоит в поляризации кристалла вдоль некоторого направления при механическом деформировании определенного типа. Критерий его существования — только отсутствие центра симметрии, благодаря чему число классов симметрии, для которых пьезоэффект возможен, расширяется. Существует и *обратный пьезоэлектрический эффект* — пьезоэлектрический кристалл будет деформироваться под действием приложенного в определенном направлении электрического поля. Поскольку пьезоэлектрики являются подклассом пьезоэлектриков, все пьезоэлектрические кристаллы обладают пьезоэлектрическими свойствами; обратное неверно. К практически важным пьезоэлектрическим материалам относятся кварц, ниобат и танталат лития, тетраборат лития, германо- и силикосиллениты и др.

Пьезоэлектрики применяются в массовом количестве в таких областях, как пьезотехника (высокостабильные резонаторы и фильтры, в том числе для производства часов, для стабилизации частоты приемно-передающих устройств и компьютеров; в качестве чувствительных элементов в датчиках давления, влажности, газового состава и др.), в устройствах акустоэлектроники (высокочастотные линии задержки, фильтры и резонаторы на поверхностных акустических волнах, сенсоры различного назначения), в качестве преобразователей акустического излучения в гидроакустике и для приборов медицинской акустики. При выборе кристаллов, помимо хороших пьезоэлектрических свойств, часто принимают во внимание такие важные свойства, как малые потери на распространение акустических волн, а также наличие срезов и направлений с термостабильностью упругих свойств.

В некоторых диэлектриках (*электретах*) существует *остаточная поляризация* (поляризация в отсутствие каких-либо воздействий). В известной мере для таких веществ уместна аналогия с постоянными магнитами. Как правило, электретный эффект в них — искусственного происхождения и достигается, например, путем выдержки соответствующего диэлектрического материала в постоянном электрическом поле при повышенных температурах (термоэлектреты). К числу веществ, в которых возможно создание и длительное существование остаточной поляризации, относятся и органические (карнаубский и пчелиный воск, церезин, некоторые полимеры), и неорганические (стекла, ситаллы, сера, галогениды, титанаты) диэлектрики. Важным применением электретов являются высокочувствительные электретные микрофоны.

Задачи

7.1. Вычислить дипольный момент, индуцированный в атоме протоном. Расстояние до протона $20 \text{ \AA}$, поляризуемость атома $10^{-40} \text{ Ф} \cdot \text{м}^2$.

7.2. Найти энергию атома, помещенного в электрическое поле E . Поляризуемость атома α .

7.3. Рассчитать отношение внутреннего поля к внешнему, полагая, что внутреннее поле равно полю в приближении Лоренца (7.24). Поляризуемость атомов $10^{-40} \text{ Ф} \cdot \text{м}^2$, концентрация $5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

7.4. Найти вклад дипольной поляризации в теплоемкость диэлектрика.

7.5. Найти диэлектрическую проницаемость кристалла, состоящего из осцилляторов с уравнением движения $m(d^2x/dt^2 + (1/\tau)dx/dt + \omega_0^2x) = qE_0 \exp(-i\omega t)$, где m — масса, q — заряд, ω_0 — резонансная частота, τ — время релаксации.

7.6. Основываясь на представлениях об ангармонических колебаниях частиц в кристаллической решетке, объяснить возможность изменения поляризации кристалла с изменением температуры (пироэлектрический эффект).

Глава 8

ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ

В металле свободный электрон взаимодействует с периодически расположенными в узлах кристаллической решетки ионами, с дефектами строения, с тепловыми колебаниями решетки (фононами) и, наконец, с другими электронами проводимости. Для описания многих особенностей поведения электронов в металле оказывается достаточным *одноэлектронное приближение*: каждый из электронов движется *отдельно* от других в положительном периодическом потенциале ионов решетки, электроны не взаимодействуют друг с другом и подчиняются статистике Ферми–Дирака.

8.1. Типичные свойства металлов

Особое значение имеют следующие основные свойства металлов.

1. В изотермических условиях в металлах с высокой точностью выполняется закон Ома:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (8.1)$$

где σ — электропроводность.

2. Металлы — хорошие проводники:

металлы — $\sigma \sim (10^6 - 10^8) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

полупроводники — $\sigma \sim (10^{-4} - 10^5) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

диэлектрики — $\sigma \sim 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

3. Металлы имеют высокую электронную теплопроводность, следовательно, являются хорошим проводником электричества и тепла. Согласно закону Видемана–Франца (1853 г.), отношение коэффициента теплопроводности κ_e к удельной проводимости при данной температуре есть величина постоянная, не зависящая от сорта металла:

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = LT, \quad (8.2)$$

где $L = \pi^2/3(k_B/e)$ — *число Лоренца*.

4. При низких температурах электропроводность достигает насыщения и от температуры не меняется; ее значение определяется примесями и дефектами решетки. Во всей области температур удельное электрическое сопротивление ρ для многих металлов и

сплавов подчиняется правилу Матиссена:

$$\rho = \frac{1}{\sigma(T)} = \frac{1}{\sigma_{\text{деф}}} + \frac{1}{\sigma_{\text{чист}}(T)}. \quad (8.3)$$

Вклад от дефектов можно наблюдать только при очень низких температурах, когда $\sigma_{\text{чист}} \rightarrow \infty$.

5. Примерно половина металлов — элементов Периодической таблицы Менделеева при достаточно низких температурах становится сверхпроводниками.

8.2. Структура типичных металлов

Типичная металлическая структура имеет большие координационные числа и многие металлы образуют плотнейшие и плотноупакованные структуры (гл. 3). В простых щелочных металлах каждая из связей относительно слабее, чем, например, в щелочно-галогенидных кристаллах.

Основные черты металлического кристалла можно представить так:

1. Ионы (ионные остовы) периодически расположены в кристаллической структуре.

2. Квазиоднородная плотность отрицательного заряда обусловлена всеми валентными электронами. Они образуют «электронный газ», частицы которого движутся с тепловыми скоростями.

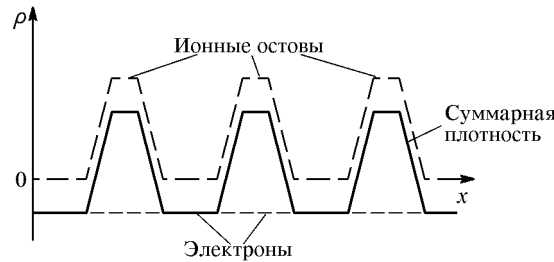


Рис. 8.1. Зависимость плотности заряда ρ от расстояния вдоль направления, пересекающего ряд положительных атомных остатков

Взаимодействие этих электронов с ионными остовами и обеспечивает металлическую связь. Плотность свободных электронов может составлять от одного электрона на атом ($\sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$) и выше в зависимости от валентности атомов, составляющих кристалл.

Естественно, что средняя плотность заряда должна быть равна нулю в силу требования электрической нейтральности твердого тела.

На рис. 8.1 схематически показана локальная суммарная плотность заряда, которая периодически меняет знак с положительного

на отрицательный. Если исследовать плотность заряда вдоль направления, не пересекающего ионные остовы, оказалось бы, что плотность заряда — однородная отрицательная величина вдоль всей прямой.

В модели *свободных электронов* считается, что влиянием периодичности электростатического потенциала, связанного с наличием атомных остовов, можно пренебречь. В этом случае считают, что электроны движутся совершенно *свободно* по всему объему кристалла, наталкиваясь на потенциальный барьер у поверхности твердого тела (рис. 8.2).

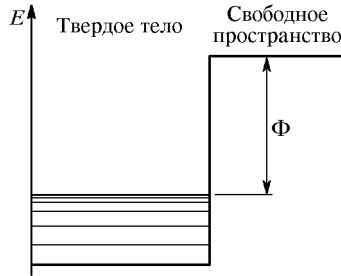


Рис. 8.2. Энергия электрона в твердом теле

Энергия электрона в твердом теле определяется суммой потенциальной и кинетической энергий. Электрон может выйти из металла в вакуум, если преодолеет поверхностный потенциальный барьер, высота которого называется работой выхода Φ . Способствовать преодолению этого барьера

может тепловое движение (*термоэлектронная эмиссия*) или поглощение фотона с достаточно большой энергией (*внешний фотоэффект* или *фотоэмиссия*).

8.3. Свойства металлов в приближении классической модели Друдэ

Первая классическая модель газа свободных электронов в металле была предложена Друдэ (1900 г.). Согласно этой модели, электроны обладают всеми свойствами молекул классического идеального одноатомного газа и считаются твердыми неизменяемыми частицами, не взаимодействующими между собой. Единственным видом взаимодействия является столкновение электронов с ионами кристаллической решетки. Основные положения этой теории:

1) при полной плотности электронов n_e в единице объема металла каждый его атом должен отдать «электронному газу» не менее одного электрона;

2) каждый электрон обладает кинетической энергией, соответствующей трем классическим степеням свободы:

$$E_{\text{кин}} = \frac{3}{2} k_B T; \quad (8.4)$$

3) скорости электронов подчиняются распределению Максвелла–Больцмана.

8.3.1. Закон Ома и проводимость металлов. Найдём плотность тока j , возникающего в металле под действием электрического

поля напряженности E . Известно, что плотность тока равна заряду, переносимому за единицу времени через единицу площади, перпендикулярной к направлению тока:

$$j = \frac{dQ}{Sdt} = -en_e \overline{\Delta v}, \quad (8.5)$$

где $\overline{\Delta v}$ — средняя скорость упорядоченного движения электронов, вызванного полем E , n_e — концентрация электронов проводимости, e — заряд электрона.

В отсутствие поля электроны проводимости совершают хаотическое тепловое движение, испытывая, в среднем, через промежутки времени τ столкновения с ионами решетки. Под столкновениями понимаются не механические соударения, а резкие изменения импульса электронов в результате кулоновского взаимодействия с электронными облаками ионных остатков. Если средняя скорость теплового движения электронов проводимости равна v_T , то от столкновения к столкновению они проходят путь

$$\lambda = v_T \tau, \quad (8.6)$$

при этом величина λ носит название *длины свободного пробега*.

При наличии электрического поля на электроны проводимости в течение времени τ действует сила $-eE$, сообщающая им ускорение:

$$a = -\frac{eE}{m_0}, \quad (8.7)$$

где m_0 — масса электрона. Если $E = \text{const}$, то постоянно и ускорение электронов $a = \text{const}$. К концу времени пробега τ перед очередным столкновением электроны под действием E приобретают в направлении, антипараллельном электрическому полю, приращение скорости:

$$\Delta v = a\tau = -\frac{eE}{m_0}\tau. \quad (8.8)$$

Время пробега электрона между двумя последовательными соударениями можно вычислить так:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_T + \Delta v} \approx \frac{\lambda}{v_T}, \quad (8.9)$$

поскольку $v_T \gg \Delta v$. Подставляя (8.9) в (8.8), получим:

$$\Delta v = -\frac{eE}{m_0} \frac{\lambda}{v_T}. \quad (8.10)$$

Считается, что непосредственно после столкновения составляющая скоростей электронов, параллельная электрическому полю,

для достаточно большого числа электронов равна нулю. Это приводит к полному нарушению упорядоченности движения электронов, вызванной действием электрического поля. Тогда средняя скорость упорядоченного движения электронов $\overline{\Delta v}$ в данном случае равна полусумме начальной и конечной скоростей на протяжении времени пробега τ :

$$\overline{\Delta v} = -\frac{1}{2} \frac{eE}{m_0} \frac{\lambda}{v_T}. \quad (8.11)$$

Подставляя результат (8.11) в (8.5), получим:

$$j = -en_e \overline{\Delta v} = \frac{1}{2} \frac{e^2 n_e \lambda}{m_0 v_T} E = \sigma E, \quad (8.12)$$

где *удельная электропроводность металла*

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{e^2 n_e \lambda}{m_0 v_T}. \quad (8.13)$$

Отсюда, согласно теории Друдэ, следует, что сопротивление проводника, обратное электропроводности, обусловлено столкновениями электронов проводимости с ионами кристаллической решетки, так как эти столкновения ограничивают длину свободного пробега. Соотношение (8.12) по форме совпадает с эмпирически установленным законом Ома и выражает пропорциональность протекающего через металлический проводник тока величине электрического поля. Удельная электропроводность (8.13) может быть также представлена в виде:

$$\sigma = en_e \mu, \quad (8.14)$$

где *подвижность* носителей заряда

$$\mu = -\frac{1}{2} \frac{e\lambda}{m_0 v_T}. \quad (8.15)$$

Следовательно, закон Ома можно представить так:

$$j = en_e \mu E. \quad (8.16)$$

Сравнивая (8.16) с (8.5), получим:

$$\overline{\Delta v} = -\mu E, \quad (8.17)$$

т.е. подвижность имеет смысл материального коэффициента пропорциональности между величиной электрического поля и средней скоростью направленного движения носителей заряда.

Согласно теории Друдэ, величина средней скорости теплового движения электронов проводимости v_T оказывается много больше

средней скорости теплового движения v_a одноатомного идеального газа при одной и той же температуре. Действительно, в этом случае выражение для средней энергии теплового движения, определяемое соотношением (8.4), одинаково и для атомов газа, и для электронов:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}k_B T = \frac{m_0 v_T^2}{2} = \frac{m_a v_a^2}{2}, \quad (8.18)$$

где m_a — масса молекулы газа. Отсюда можно вычислить среднюю квадратичную скорость теплового движения электронов:

$$v_T = v_a \sqrt{\frac{m_a}{m_0}}. \quad (8.19)$$

Поскольку $m_a \gg m_0$, то $v_T \gg v_a$. Если $v_a \sim 10^3$ м/с при комнатной температуре, то $v_T \sim 10^5$ м/с. Величина средней скорости направленного перемещения электронов (*дрейфовой скорости*), обуславливающая возникновение тока в проводнике, имеет значение $\overline{\Delta v} \ll v_T$. Даже при относительно больших полях она имеет величину $\overline{\Delta v} \sim 10^{-4}$ м/с. Тем не менее, *скорость распространения электрического тока* в проводнике v_i равна скорости распространения электромагнитного поля в данной среде:

$$v_i = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}}, \quad (8.20)$$

где c — скорость света в вакууме, ε и μ — относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости среды (для большинства металлов эти величины имеют порядок единицы). Под действием сил электрического поля все электроны проводимости практически одновременно начинают участвовать в упорядоченном движении вдоль всего проводника. Таким образом, скорость распространения электрического тока не связана с величиной дрейфовой скорости электронов, вызванной электрическим полем.

8.3.2. Теплоемкость металлов в классическом представлении.

Согласно представлениям теории Друдэ, электроны проводимости, участвуя в тепловом движении, обладают средней тепловой энергией $\bar{\varepsilon} = (3/2)k_B T$. Следовательно, суммарная энергия теплового движения частиц одного моля кристалла (с одним валентным электроном) будет составлять величину

$$\bar{\varepsilon}_{\text{мет}} = \bar{\varepsilon}_{\text{реш}} + \bar{\varepsilon}_{\text{эл}} = 3N_A k_B T + \frac{3}{2}N_A k_B T = \frac{9}{2}N_A k_B T, \quad (8.21)$$

поскольку в соответствии с законом Дюлонга и Пти вклад решеточной теплоемкости составляет $\bar{\varepsilon}_{\text{реш}} = 3N_A k_B T$. Следовательно,

молярная теплоемкость металлического кристалла в классическом представлении должна иметь значение:

$$C_{\text{мет}} = \frac{d}{dT} \left(\frac{9}{2} N_A k_B T \right) = \frac{9}{2} N_A k_B, \quad (8.22)$$

т.е. в 1,5 раза превышать значение теплоемкости диэлектрика $C_{\text{диэл}}$, имеющего только решеточную составляющую. Однако из опыта известно, что теплоемкость металлов, также, как и теплоемкость диэлектрика, при высоких температурах близка к значению, предсказываемому законом Дюлонга и Пти ($\sim 3N_A k_B$). Это противоречие между опытом и теорией не могло получить разрешения в рамках классических представлений.

8.3.3. Теплопроводность металлов. Закон Видемана–Франца.

Ранее (в гл. 5) рассматривались процессы переноса тепла в неметаллических твердых телах, где единственным механизмом теплопроводности является перенос энергии фононами. В металлах к этому добавляется *электронный механизм*, причем его вклад при нормальных температурах становится определяющим. Однако в классическом представлении расчет электронного вклада в теплопроводность совершенно аналогичен ранее сделанному для фононов (п. 5.2.3), поэтому окончательный результат для коэффициента электронной теплопроводности можно получить, используя соотношение (5.86), где величину «решеточной» теплоемкости следует заменить на «электронную» теплоемкость, скорость звука — на среднюю скорость теплового движения электронов и, наконец, длину свободного пробега фононов — на длину свободного пробега электронов:

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{1}{3} C_{\text{эл}} v_T \lambda = \frac{1}{3} C_{\text{эл}} v_T^2 \tau. \quad (8.23)$$

Необходимо выяснить, какой из вкладов в теплоемкость — решеточный или электронный — доминирует в металлах. Из эксперимента известно, что длина свободного пробега фононов $\lambda_{\text{фон}} \sim \sim 10^{-7}$ см, $\lambda \sim 10^{-5}$ см, тогда можно оценить время пробега между столкновениями для фонон-фононных и электрон-фононных процессов рассеяния:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{ф-ф}} &= \frac{\lambda_{\text{фон}}}{v_{\text{зв}}} \cong \frac{10^{-7} \text{ см}}{10^5 \text{ см/с}} \cong 10^{-12} \text{ с}, \\ \tau_{\text{э-ф}} &= \frac{\lambda}{v_T} \cong \frac{10^{-5} \text{ см}}{10^8 \text{ см/с}} \cong 10^{-13} \text{ с}. \end{aligned} \quad (8.24)$$

Необходимо также знать величины соответствующих теплоемкостей. Если для оценки решеточной теплоемкости при комнатной

температуре можно обоснованно использовать значение $C_{\text{реш}} = 3R$ (закон Дюлонга и Пти), то для электронного вклада в теплоемкость классическая теория дает необоснованно завышенное значение (п. 8.3.1). Реально при комнатной температуре имеет место $C_{\text{эл}} \sim 0,1R$. Тогда, используя соотношения (5.86), (8.23) и оценки (8.24), для отношения коэффициентов решеточной и электронной теплопроводностей получим:

$$\frac{\kappa_{\text{эл}}}{\kappa_{\text{ф}}} = \frac{C_{\text{эл}} v_T^2 \tau_{\text{э-ф}}}{C_{\text{реш}} v_{\text{зв}}^2 \tau_{\text{ф-ф}}} \cong \frac{10^{-1} \cdot R (10^8)^2 \cdot 10^{-13}}{3R (10^5)^2 \cdot 10^{-12}} \cong 3 \cdot 10^3. \quad (8.25)$$

Из (8.25) следует, что при комнатной температуре в чистых металлах преобладает электронный механизм в теплопроводности. В неупорядоченных металлических сплавах вклады в теплопроводность могут оказаться одного порядка. Например, нержавеющая сталь обладает весьма низкой теплопроводностью по сравнению с чистым железом.

Вычислим отношение коэффициента теплопроводности металла к его удельной электропроводности. Ясно, что вследствие оценки (8.25) нужно взять только коэффициент электронной теплопроводности. Используя выражение для средней скорости теплового движения электронов, полученное из (8.18):

$$v_T = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}}, \quad (8.26)$$

а также значение электронной теплоемкости на единицу объема, которое легко получить из (8.21), для отношения коэффициента теплопроводности металла к его удельной электропроводности имеем:

$$\frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma} = \frac{(1/3) C_{\text{эл}} v_T^2 \tau}{(1/2) n_e e^2 \tau / m_0} = \frac{(1/3) \cdot (3/2) n_e k_B \cdot (3k_B T / m_0)}{(1/2) n_e e^2 / m_0}, \quad (8.27)$$

либо, вводя обозначение — *число Лоренца* в классическом приближении:

$$L^{\text{кл}} = \frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma T} = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} / \text{К}^2, \quad (8.28)$$

окончательно получим *закон Видемана–Франца*:

$$\frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma} = L^{\text{кл}} T, \quad (8.29)$$

который утверждает, что при не слишком низких температурах отношение коэффициента теплопроводности металла к его удельной электропроводности прямо пропорционально температуре, а

коэффициент пропорциональности (число Лоренца) является универсальной постоянной (не зависит от химического состава металла). Сравнивая выражение для числа Лоренца, полученного в классическом приближении, с его значением, вычисленным на основе более точного квантово-механического представления (8.2), тем не менее, можно убедиться в удивительно близком совпадении этих величин, а также в соответствии теоретического и экспериментального значений L для многих чистых металлов. Такое совпадение — один из успехов классической теории и, в известной мере, свидетельство в пользу модели электронного газа (табл. 8.1).

Таблица 8.1. Экспериментальные значения числа Лоренца

Металл	$L, 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$		Металл	$L, 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$	
	0 °C	100 °C		0 °C	100 °C
Ag	2,31	2,37	Pb	2,47	2,56
Au	2,35	2,40	Pt	2,51	2,60
Cd	2,42	2,43	Sn	2,52	2,49
Cu	2,23	2,33	W	3,04	3,20
Ir	2,49	2,49	Zn	2,31	2,33
Mo	2,61	2,79	Al	2,2	2,3

Тем не менее, существует ряд серьезных затруднений классической теории, в частности:

1) нереально высокое значение теплоемкости электронного газа, не зависящее от температуры (на самом деле, существует пропорциональность электронной теплоемкости абсолютной температуре);

2) столкновения электронов с положительными ионами согласно классической теории должны приводить к средней длине свободного пробега порядка постоянной решетки ($1\text{--}10 \text{ \AA}$), однако из величины электрической проводимости следует, что $\lambda \sim 10^{-6} \text{ см}$, а при низких температурах $\lambda \sim 10^{-2} \text{ см}$, что в $100\text{--}10^6$ раз превышает значение, предсказанное классической теорией.

8.4. Эффекты Холла и магнетосопротивления в металлах

Эффект, открытый Е. Г. Холлом (1879 г.), состоит в том, что в проводнике, через который протекает постоянный электрический ток с плотностью $\mathbf{j}$ и в котором перпендикулярно $\mathbf{j}$ направлен вектор индукции постоянного магнитного поля $\mathbf{B}$, возникает электрическое поле $\mathbf{E}^H$, ориентированное перпендикулярно и $\mathbf{j}$, и $\mathbf{B}$ (рис. 8.3).

На каждый электрон, движущийся с дрейфовой скоростью, действуют электрическое и магнитное поля (сила Лоренца):

$$\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + [\Delta\mathbf{v}, \mathbf{B}]). \quad (8.30)$$

Составим уравнение движения электронов:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e(\mathbf{E} + [\Delta\mathbf{v}, \mathbf{B}]) - \frac{1}{\tau}\mathbf{p}, \quad (8.31)$$

где второй член в правой части введен, чтобы учесть электрическое сопротивление, $\mathbf{p} = m_0\Delta\mathbf{v}$ — импульс электрона, τ — время

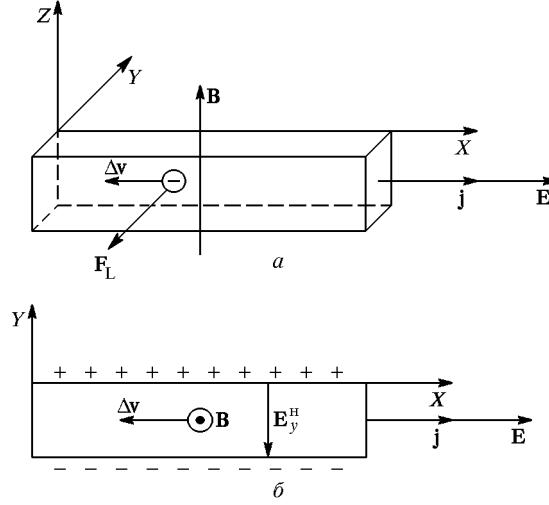


Рис. 8.3. К объяснению эффекта Холла в металлах: *a* — геометрия опыта; *b* — поле Холла в стационарном режиме (при установившейся дрейфовой скорости электронов $\Delta\mathbf{v}$). Индукция магнитного поля направлена перпендикулярно плоскости чертежа к наблюдателю

между последовательными соударениями (время свободного пробега) (8.9). Для геометрии опыта, изображенной на рис. 8.3, представим (8.31) в записи по компонентам:

$$\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{1}{\tau}p_x, \\ \frac{dp_y}{dt} &= -eE_y + \omega_c p_x - \frac{1}{\tau}p_y, \\ \frac{dp_z}{dt} &= -eE_z - \frac{1}{\tau}p_z, \end{aligned} \quad (8.32)$$

где используется обозначение для *циклотронной частоты* обращения электронов по спиральным орбитам в магнитном поле:

$$\omega_c = \frac{eB_z}{m_0}. \quad (8.33)$$

В стационарном состоянии ток (и дрейфовая скорость) от времени не зависит, поэтому (8.32) имеет вид

$$\begin{aligned} -eE_x - \omega_c p_y - \frac{1}{\tau} p_x &= 0, \\ -eE_y + \omega_c p_x - \frac{1}{\tau} p_y &= 0, \\ eE_z + \frac{1}{\tau} p_z &= 0. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Запишем закон Ома по компонентам:

$$\begin{aligned} j_x &= \frac{n_e e^2 \tau}{m_0} E_x = \sigma_0 E_x, \\ j_y &= \frac{n_e e^2 \tau}{m_0} E_y = \sigma_0 E_y, \\ j_z &= \frac{n_e e^2 \tau}{m_0} E_z = \sigma_0 E_z, \end{aligned} \quad (8.35)$$

где $\sigma_0 = n_e e^2 \tau / m_0$ — статическая удельная электропроводность. Умножив обе части равенств (8.34) на $e n_e \tau / m_0$ и учитывая (8.35) и (8.12), получим:

$$\begin{aligned} \sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x, \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y, \\ \sigma_0 E_z &= j_z. \end{aligned} \quad (8.36)$$

Учтем геометрию опыта (рис. 8.3): $E_z \equiv 0$, и нет тока вдоль направления y , $j_y \equiv 0$, в результате (8.36) примет вид

$$\begin{aligned} \sigma_0 E_x &= j_x, \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x, \\ j_z &= 0. \end{aligned} \quad (8.37)$$

Поле E_y существует благодаря действию силы Лоренца и получило название *поля Холла*:

$$E_y^H = -\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} j_x = -\frac{j_x}{e n_e} B_z = R_H j_x B_z, \quad (8.38)$$

где введена *постоянная Холла*

$$R_H = -\frac{1}{e n_c}, \quad (8.39)$$

зависящая от концентрации заряженных частиц. Отрицательное значение R_H соответствует электронам (табл. 8.2). Вообще, знак константы Холла зависит от типа носителей зарядов и, например, в дырочном полупроводнике (гл. 10) $R_H > 0$. Важным следствием

формулы (8.39) является возможность экспериментального определения концентрации заряженных частиц с помощью эффекта Холла и в металлах, и в полупроводниках.

Таблица 8.2. Экспериментальные и вычисленные значения константы Холла

Металл	$R_H, 10^{-10} \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$		Металл	$R_H, 10^{-10} \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$	
	Эксперимент	Расчет*		Эксперимент	Расчет*
Li	−1,70	−1,33	Cu	−0,54	−0,74
Na	−2,34	−2,3	Ag	−0,90	−1,07
K	−4,45	−4,45	Au	−0,72	−1,06
Rb	−5,04	−5,4			

*Расчет по формуле (8.39) в предположении, что число электронов равно числу атомов.

Эффект Холла принадлежит к числу гальваномагнитных явлений. Другим важным их представителем является эффект *магнетосопротивления*, при котором удельное сопротивление проводника изменяется в поперечном постоянном магнитном поле:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \eta_{\perp} B_z^2, \quad (8.40)$$

где $\eta_{\perp}$ — коэффициент поперечного магнетосопротивления, зависящий от вещества. Следовательно, пропорционально квадрату индукции магнитного поля меняется и ток $\mathbf{j}$. Однако в этом случае мы имеем дело с качественным изменением свойств проводимости твердого тела в результате действия постоянного магнитного поля, расчет влияния которого достаточно сложен. Первоначально изотропное твердое тело приобретает анизотропию свойств, так что, в общем случае воздействия постоянного магнитного поля, удельное сопротивление — скаляр — преобразуется в антисимметричный тензор второго ранга, а коэффициент $\eta_{\perp}$ будет иметь смысл одной из компонент тензора четвертого ранга, ответственного за эффект магнетосопротивления.

8.5. Энергетические уровни свободных электронов в одномерном случае

Модель свободного электронного газа получила дальнейшее развитие на основе квантовой механики. Рассмотрим поведение газа свободных электронов, находящихся в гипотетическом одномерном «кристалле», учитывая принципы квантовой механики. Движение электрона массы m_0 ограничено в этом случае прямой длины L , в начале и конце которой находятся потенциальные барьеры бесконечной высоты. Волновая функция и энергетические уровни

электрона могут быть получены из решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi. \quad (8.41)$$

Пусть потенциальная энергия электрона равна нулю (или некоторому постоянному значению, от которого можно начать отсчет), тогда оператор энергии (гамильтониан) содержит только член, связанный с кинетической энергией:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0}, \quad (8.42)$$

где дифференциальный оператор импульса в одномерном случае имеет вид

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}. \quad (8.43)$$

Подставляя (8.43) в (8.42) и затем — в (8.41), получим:

$$\hat{H}\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = \varepsilon_n\psi_n, \quad (8.44)$$

где ε_n , ψ_n — энергия и волновая функция электрона в состоянии n . Граничные условия имеют вид:

$$\psi_n(0) = 0; \quad \psi_n(L) = 0, \quad (8.45)$$

поскольку на границах прямой находятся потенциальные барьеры бесконечной высоты (рис. 8.4). Волновая функция ψ_n будет

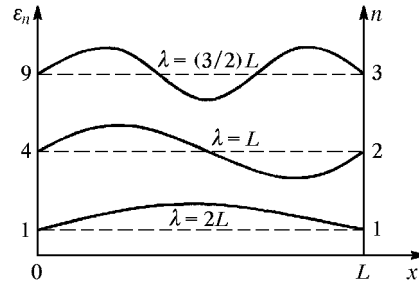


Рис. 8.4. Первых три энергетических уровня (штриховые линии) и соответствующие волновые функции (сплошные линии) свободного электрона, движение которого ограничено линией длиной L . Энергия отложена в единицах

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2$$

удовлетворять уравнению Шредингера (8.44) и граничным условиям (8.45), если она имеет вид гармонической (синусоидальной) функции

$$\begin{aligned}\psi_n(x) \sim \sin(kx)|_{x=L} = \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)\Big|_{x=L} = \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}L\right) = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda}L = \pi n, \text{ или } L = \frac{1}{2}n\lambda_n, \quad (8.46)\end{aligned}$$

т. е. вдоль расстояния распространения волны в кристалле должно укладываться целое число полувольт. Окончательно вид волновой функции можно записать так:

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right), \quad (8.47)$$

где A — постоянная амплитуда. Подставляя (8.47) в (8.44), можно получить условия, при которых волновая функция ψ_n будет удовлетворять уравнению Шредингера:

$$\frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = -A\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right), \quad (8.48)$$

следовательно,

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2. \quad (8.49)$$

Соотношение (8.49) представляет собой спектр собственных значений энергии электрона в одномерном твердом теле. Очевидно, что энергия есть квадратичная функция квантового числа n (рис. 8.5).

Необходимо выяснить, как распределены N электронов по уровням энергии данного одномерного кристалла. Из принципа Паули следует, что *никакие два электрона не могут иметь одинаковые квантовые числа*. В одномерном твердом теле свободный электрон (электрон проводимости) имеет квантовые числа n и $m_s = \pm 1/2$ (n — целое положительное число).

Обозначим через n_F квантовое число наивысшего занятого энергетического уровня. Будем последовательно заполнять электронами энергетические уровни, начиная с низшего, которому соответствует $n = 1$, до тех пор, пока не разместятся все N

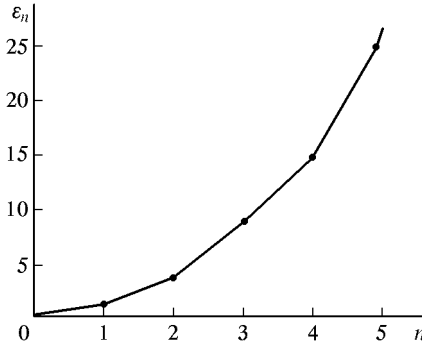


Рис. 8.5. Зависимость энергии электрона от квантового числа n для одномерной модели свободных электронов. Энергия отложена в единицах

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2$$

электронов. Предположим для удобства, что N — четное число. Тогда выполняется: $N = 2n_F$. Введем определение энергии электронов, соответствующей высшему заполненному уровню — *энергии Ферми*, которая для одномерной модели свободных электронов, с учетом (8.49), будет иметь значение

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi n_F}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi N}{2L} \right)^2. \quad (8.50)$$

8.6. Закон распределения Ферми–Дирака

Для описания свойств идеального газа вполне корректно можно применять закон распределения Максвелла–Больцмана. Концентрация электронов в металле в 10^4 раз больше, чем концентрация атомов в газе при нормальных условиях. Заполнение вакантных электронных состояний происходит при действии принципа Паули. Поэтому для электронов в металле классическая статистика не является правильным приближением. В применении к электронам квантовая статистика требует включения таких положений, как:

- 1) неразличимость электронов;
- 2) единственность квантового состояния электрона.

Поскольку в данном состоянии может находиться только один электрон, то при большом числе электронов окажутся занятыми состояния с большими квантовыми числами. В этом состоит существенное отличие статистики электронов в твердом теле (статистики Ферми–Дирака) от классической статистики, для которой любое число частиц может иметь одинаковую энергию и импульс.

Как изменится состояние электронов при повышении температуры? Вследствие увеличения кинетической энергии электронного газа происходит процесс перехода электронов на энергетические уровни, которые были вакантными при абсолютном нуле. Напротив, освобождается часть уровней, занятых при абсолютном нуле. Установление термодинамического равновесия в такой системе определяются *функцией (распределением) Ферми–Дирака* $f(\varepsilon)$, которая представляет собой вероятность того, что состояние с энергией ε занято, когда система частиц находится в тепловом равновесии при температуре T . Для вывода $f(\varepsilon)$ рассмотрим простую систему, в которой n_1 электронов имеют энергию E_1 , n_2 электронов — энергию E_2 . Пусть число разрешенных вакантных состояний, которые могут занимать электроны с энергией E_1 , равно P_1 , для электронов с энергией E_2 оно равно P_2 . Распределение электронов по состояниям (при данном значении энергии) будет сделано *единственным образом*, если зафиксирован способ расположения электронов в данном состоянии, который удобно представить как расположение электронов по ячейкам с определенным номером k . В нашем случае $k = P_1$ или P_2 . Поскольку электроны

неразличимы, число способов распределения n_1 электронов по P_1 позициям равно числу сочетаний из P_1 по n_1 :

$$\omega_1 = C_{P_1}^{n_1} = \frac{P_1!}{n_1!(P_1 - n_1)!}. \quad (8.51)$$

Действительно, число сочетаний применяют, чтобы вычислить количество разных способов выбора m элементов из множества n , когда безразлично, в каком порядке эти элементы выбираются.

Для другой электронной подсистемы с числом электронов n_2 и энергией E_2 , совершенно аналогично (8.51), запишем

$$\omega_2 = C_{P_2}^{n_2} = \frac{P_2!}{n_2!(P_2 - n_2)!}. \quad (8.52)$$

Если рассматривать систему, включающую в себя указанные выше две подсистемы электронов, то общее число состояний, в силу независимости выбора в каждой из них, сводится к произведению величин ω_1 и ω_2 :

$$\omega = \omega_1 \omega_2 = \frac{P_1! P_2!}{n_1! n_2! (P_1 - n_1)! (P_2 - n_2)!}. \quad (8.53)$$

Без ограничения общности из этих двух подсистем можно составить третью, следовательно, рассмотренные термодинамические системы могут «перекрываться». В результате электрон из одной подсистемы может занять вакантное состояние в другой подсистеме. Поскольку ранее никаких ограничений на подсистемы не накладывалось, для электронной системы, состоящей из произвольного числа подсистем, формула для подсчета числа состояний может быть записана в общем виде:

$$\omega = \omega_1 \omega_2 \omega_3 \dots = \prod_k \frac{P_k!}{n_k! (P_k - n_k)!}. \quad (8.54)$$

Величина ω называется *термодинамической вероятностью*. В отличие от математической вероятности, которая меньше или равна единице, *обратная* ей термодинамическая вероятность может выражаться большими числами. Между энтропией S системы из многих частиц и термодинамической вероятностью существует важная взаимосвязь, установленная Л. Больцманом:

$$S = k_B \ln \omega. \quad (8.55)$$

Пусть полное число частиц N в системе постоянно и равно

$$N = \sum_k n_k. \quad (8.56)$$

Считаем также, что полная энергия системы электронов постоянна:

$$E = \sum_k n_k E_k. \quad (8.57)$$

Взяв полные дифференциалы от (8.56) и (8.57), получим:

$$\sum_k dn_k = 0, \quad \sum_k E_k dn_k = 0. \quad (8.58)$$

Прологарифмируем выражение (8.54):

$$\ln \omega = \sum_k (\ln P_k! - \ln n_k! - \ln (P_k - n_k)!). \quad (8.59)$$

Поскольку числа, входящие в правую часть (8.59), велики, для преобразования логарифма удобно использовать формулу Стирлинга

$$\ln (n!) \approx n \ln n - n. \quad (8.60)$$

Тогда выражение (8.59) упрощается:

$$\ln \omega = \sum_k (P_k \ln P_k - n_k \ln n_k - (P_k - n_k) \ln (P_k - n_k)). \quad (8.61)$$

Энтропия замкнутой термодинамической системы, находящейся в равновесном состоянии, стремится к максимальному значению. Из этого условия и из (8.61) и (8.55) следует

$$d \left(\frac{S}{k_B} \right) = d(\ln \omega) = \sum_k (\ln (P_k - n_k) - \ln n_k) dn_k = 0. \quad (8.62)$$

Чтобы учесть условия (8.58) сохранения числа частиц и полной энергии в системе, используем метод неопределенных множителей Лагранжа. Для этого помножим каждое из условий (8.58) на неопределенные множители α и β , соответственно, и вычтем их из (8.62):

$$\begin{aligned} d \left(\frac{S}{k_B} - \alpha N - \beta E \right) = \\ = \sum_k (\ln (P_k - \bar{n}_k) - \ln (\bar{n}_k) - \alpha - \beta E_k) dn_k = 0. \end{aligned} \quad (8.63)$$

Дифференциалы dn_k — независимые, поэтому для выполнения условия (8.63) следует приравнять величину в скобках к нулю:

$$\ln (P_k - \bar{n}_k) - \ln (\bar{n}_k) - \alpha - \beta E_k = 0. \quad (8.64)$$

Значение $\bar{n}_k$ — это равновесное (среднее) число электронов с энергией E_k . Перепишем (8.64) в виде

$$\frac{P_k - \bar{n}_k}{\bar{n}_k} = \exp(\alpha + \beta E_k). \quad (8.65)$$

Тогда среднее число электронов, приходящееся на одно квантовое состояние, может быть получено из (8.65) так:

$$\bar{g}_k = \frac{\bar{n}_k}{P_k} = \frac{1}{1 + \exp(\alpha + \beta E_k)}. \quad (8.66)$$

Необходимо выяснить смысл коэффициентов α и β . Из равенства нулю левой части выражения (8.63) следует:

$$\alpha = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E, \quad \beta = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N. \quad (8.67)$$

Воспользуемся некоторыми термодинамическими соотношениями. Состояние системы описывается потенциалом Гиббса или свободной энергией:

$$F = E - TS + \mu N, \quad (8.68)$$

где T — температура, S — энтропия, N — число частиц в системе, μ — химический потенциал.

Для функций состояния E и F выполняются соотношения:

$$dE = TdS + \mu dN, \quad (8.69)$$

$$dF = dE - SdT + \mu dN, \quad (8.70)$$

или эквивалентные им равенства

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_N, \quad (8.71)$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N, \quad (8.72)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T, \quad (8.73)$$

$$\mu = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_S. \quad (8.74)$$

Сравнивая (8.71) и (8.74) с (8.67), получим явный вид коэффициентов α и β :

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}, \quad (8.75)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (8.76)$$

Подставляя полученные коэффициенты в (8.66), получим:

$$\bar{g}_k = \frac{1}{1 + \exp((E_k - \mu)/k_B T)}. \quad (8.77)$$

Если в (8.77) совершить переход $E_k \rightarrow \varepsilon$, где ε — энергия произвольного электронного состояния, то получим *функцию распределения Ферми-Дирака*:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp((\varepsilon - \mu)/k_B T)}. \quad (8.78)$$

Пример ее температурной зависимости показан на рис. 8.6. При абсолютном нуле химический потенциал $\mu = \varepsilon_F$, поскольку в пределе при $T \rightarrow 0$ функция $f(\varepsilon)$ меняется скачком от 1 (заполнен-

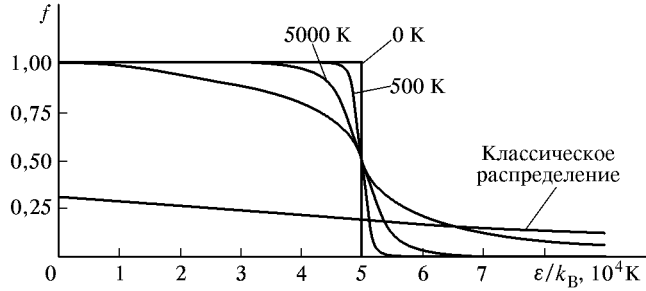


Рис. 8.6. Функция распределения Ферми-Дирака при различных температурах для случая $T_F = \varepsilon_F/k_B = 5 \cdot 10^4$ К

ный уровень) до значения, равного 0 (вакантный уровень) при $\varepsilon = \mu = \varepsilon_F$. При любой температуре $T > 0$ при $\varepsilon = \mu$ $f(\varepsilon) = 1/2$.

Из вида функции $f(\varepsilon)$ (рис. 8.6) можно также определить *энергию Ферми* как энергию наиболее высокого еще занятого электронами состояния при абсолютном нуле.

Область функции распределения, соответствующая большим энергиям («хвост» функции распределения), когда $\varepsilon - \mu \gg k_B T$,

отвечает большим значениям экспоненты в (8.78), следовательно, можно пренебречь единицей и приближенно получить

$$f(\varepsilon) \approx \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right). \quad (8.79)$$

Это соотношение соответствует классической функции распределения Больцмана.

8.7. Газ свободных электронов в трехмерном случае

Важно рассмотреть более реалистичный случай трехмерного кристалла с числом атомов, равным N . Для него уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar}{2m_0} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\mathbf{r}), \quad (8.80)$$

где $\psi_k(\mathbf{r})$ — волновая функция электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$. Если рассматривать кристалл в виде куба со стороной L , то он представляет собой трехмерную потенциальную яму для электронов, и решением уравнения Шредингера (8.80) будет трехмерный аналог волновой функции (8.47):

$$\psi_n(\mathbf{r}) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L}x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L}y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L}z\right), \quad (8.81)$$

где n_x, n_y, n_z — положительные целые числа. Необходимо учесть конечность размеров, периодичность и дискретность строения кристалла. Для этого применяют периодические граничные условия на волновую функцию (8.81) (аналогично случаю фононов в трехмерной решетке, гл. 5).

Решение, которое удовлетворяет уравнению (8.80) и граничным условиям (5.28), представляет собой плоскую волну:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i(\mathbf{k}, \mathbf{r})) \quad (8.82)$$

при условии, что компоненты волнового вектора $\mathbf{k}$ пробегает дискретный ряд значений:

$$\begin{aligned} k_x &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi n_x}{L}; \pm \frac{\pi N_x}{L}; \\ k_y &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi n_y}{L}; \pm \frac{\pi N_y}{L}; \\ k_z &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi n_z}{L}; \pm \frac{\pi N_z}{L}, \end{aligned} \quad (8.83)$$

где n_x, n_y, n_z — положительные целые числа; N_x, N_y, N_z — числа атомов в атомных рядах вдоль x -, y -, z -направлений. Тем самым

компоненты волнового вектора $\mathbf{k}$ являются квантовыми числами данной задачи наряду со спиновыми квантовыми числами. Для того, чтобы убедиться в справедливости решения (8.82), представим его в виде

$$\begin{aligned} \exp(ik_x(x+L)) &= \exp\left(\frac{i2\pi n_x(x+L)}{L}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{i2\pi n_x x}{L}\right) \exp(i2\pi n_x) = \exp\left(\frac{i2\pi n_x x}{L}\right) = \exp(ik_x x). \end{aligned} \quad (8.84)$$

Подстановка (8.82) в уравнение (8.80) позволяет получить собственные значения энергии ε_k электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m_0}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m_0}k^2. \quad (8.85)$$

Модуль волнового вектора связан с длиной волны известным соотношением:

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Понятию импульса $\mathbf{p}$ частицы, одному из основных в классической механике, в квантовой механике соответствует оператор импульса

$$\hat{\mathbf{p}} = -\hbar\nabla = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}. \quad (8.86)$$

Действуя оператором (8.86) на волновую функцию свободного электрона (8.82), получим:

$$\hat{\mathbf{p}}\psi_k(\mathbf{r}) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\exp(i(\mathbf{k},\mathbf{r})) = \hbar\mathbf{k}\psi_k(\mathbf{r}). \quad (8.87)$$

Получена задача на собственные функции и собственные значения, причем волновая функция $\psi_k(\mathbf{r})$ является собственной функцией оператора $\hat{\mathbf{p}}$, а его собственным значением является вектор $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Скорость частицы в состоянии с волновым вектором $\mathbf{k}$ имеет величину

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m_0}. \quad (8.88)$$

Квантовые состояния системы из N свободных электронов удобно представить в трехмерном пространстве волновых векторов ($\mathbf{k}$ -пространстве). Занятые состояния будут определены точками внутри сферы в $\mathbf{k}$ -пространстве, а поверхности этой сферы будет соответствовать энергия ε_F . Сама поверхность, проведенная через

концы волновых векторов максимальной длины k_F , называется *поверхностью Ферми*. В случае свободных электронов поверхность Ферми представляет собой сферу радиуса k_F (рис. 8.7), который можно определить из соотношения (8.85)

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} k_F^2. \quad (8.89)$$

Из (8.83) следует, что пространство волновых векторов дискретно, так что каждому вектору $\mathbf{k}_n \leftrightarrow (k_x, k_y, k_z)$ отвечает элемент объема в $\mathbf{k}$ -пространстве, равный величине $(2\pi/L)^3$. Тогда, если взять частное от деления всего объема $\mathbf{k}$ -пространства, содержащего только разрешенные электронные состояния, на элемент объема, соответствующий одному разрешенному состоянию, то мы получим число разрешенных состояний, которое, с другой стороны, должно быть равно числу электронов:

$$2 \frac{(4/3)\pi k_F^3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N, \quad (8.90)$$

где множитель 2 появился, чтобы учесть спиновое вырождение по энергии, $V = L^3$ — объем кристалла. С помощью (8.90) можно получить важную формулу:

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = \sqrt[3]{3\pi^2 n_{\text{эл}}}, \quad (8.91)$$

откуда следует, что радиус сферы Ферми зависит только от концентрации электронов. Подставляя (8.91) в (8.89), получим соотношение для *энергии Ферми*:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 n_e)^{2/3}, \quad (8.92)$$

из которого очевидна зависимость ε_F от концентрации и массы электронов. Для скорости электронов, находящихся на поверхности Ферми и обладающих соответствующей энергией, с помощью (8.88) получим:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m_0} = \frac{\hbar}{m_0} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \quad (8.93)$$

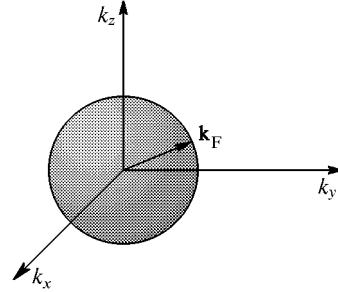


Рис. 8.7. Поверхность Ферми для свободных электронов в пространстве волновых векторов

8.8. Плотность электронных состояний. Вырождение электронного газа в металлах

Распределение электронов по энергиям подчиняется статистике Ферми–Дирака (8.78), и это обстоятельство обуславливает ряд свойств электронного газа, отличных от свойств классического газа. Кроме функции распределения Ферми–Дирака, для анализа электронной системы необходимо ввести функцию плотности электронных состояний. В силу того, что число атомов и размеры кристалла велики, из (8.83) следует, что разница между «соседними» значениями волновых векторов $\Delta \mathbf{k} \rightarrow 0$ и следует говорить не о дискретном, а о *квазинепрерывном* спектре электронных состояний. Определим *плотность электронных состояний* $D(\varepsilon)$ таким образом, чтобы в интервал энергий $d\varepsilon$ попадало dN электронных состояний:

$$dN = D(\varepsilon) = d\varepsilon. \quad (8.94)$$

Аналитический вид функции плотности электронных состояний $D(\varepsilon)$ в общем случае неизвестен, однако для свободных электронов имеется простой закон дисперсии (8.85). В координатах пространства волновых векторов соотношение (8.85) может быть представлено как уравнение сферы (рис. 8.8)

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = R^2 \quad (8.95)$$

с радиусом

$$R = |\mathbf{k}| = \sqrt{\frac{2m_0\varepsilon}{\hbar^2}}. \quad (8.96)$$

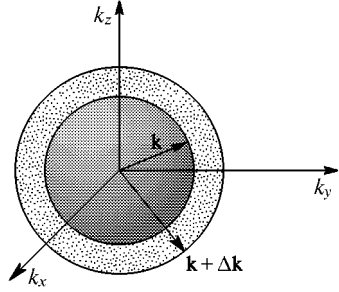


Рис. 8.8. Изоэнергетические поверхности свободных электронов в пространстве волновых векторов

Значению энергии ε соответствует сфера радиуса k с центром в начале координат, значению энергии $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ — сфера радиуса $k + \Delta k$. Следовательно, в сферический слой в пространстве волновых векторов с толщиной dk и с объемом

$$4\pi k^2 dk = 4\pi k^2 \frac{dk}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (8.97)$$

попадают энергетические состояния в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Каждому вектору $\mathbf{k}$ (k_x, k_y, k_z) отвечает элемент объема в $\mathbf{k}$ -пространстве, равный величине $(2\pi/L)^3$. Тогда число разрешенных электронных состояний, попавших в сферический слой (8.97), будет равно

$$dN = 2 \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3}, \quad (8.98)$$

где множитель «2» учитывает спиновое вырождение электронов по энергиям — в одном энергетическом состоянии сосуществуют 2 электрона с антипараллельными спинами. Используя (8.96), можно записать

$$dk = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}}. \quad (8.99)$$

Подставляя (8.99) в (8.98), с учетом определения плотности электронных состояний (8.94) получим:

$$\begin{aligned} dN = D(\varepsilon)d\varepsilon &= 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 4\pi \cdot \frac{2m_0\varepsilon}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2\varepsilon}} d\varepsilon = \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (8.100)$$

где V — объем кристалла. Таким образом, для *плотности электронных состояний* из (8.100) следует:

$$D(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}, & \varepsilon > 0; \\ 0, & \varepsilon < 0. \end{cases} \quad (8.101)$$

Плотность электронных состояний является монотонной возрастающей функцией энергии (рис. 8.9).

Чем больше величина энергии, тем большее число электронных состояний соответствует одинаковым по ширине интервалам энергии. Следовательно, с увеличением энергии возрастает кратность вырождения энергетических состояний.

Полное число электронов в системе при конечной температуре T можно подсчитать так:

$$N = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (8.102)$$

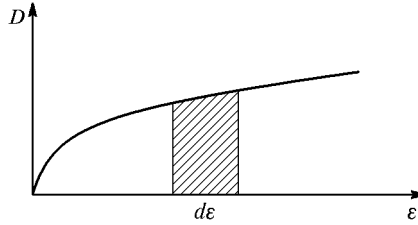


Рис. 8.9. Плотность состояний свободных электронов

Рассмотрим электронный газ в твердом теле, находящемся при $T = 0$. Используем для анализа распределение Ферми–Дирака (8.78). Если энергия электрона $\varepsilon < \varepsilon_F$, то при $T \rightarrow 0$ должно выполняться:

$$\exp \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \right) \rightarrow e^{-\infty} = 0, \quad f(\varepsilon) \rightarrow 1. \quad (8.103)$$

При $\varepsilon > \varepsilon_F$ и $T \rightarrow 0$ из (8.78) получаем:

$$\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \rightarrow e^\infty = \infty, \quad f(\varepsilon) \rightarrow 0. \quad (8.104)$$

Из (8.103) и (8.104) следует, что при абсолютном нуле электроны, в соответствии с принципом Паули, последовательно занимают все энергетические состояния ниже энергии Ферми, и, напротив, вакантны все электронные состояния с энергиями $\varepsilon > \varepsilon_F$. Для этого случая соотношение (8.102) можно переписать так:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (8.105)$$

Поставляя (8.101) в (8.105), получим:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2}, \quad (8.106)$$

либо

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 n_e)^{2/3}, \quad (8.107)$$

где $n_e = N/V$ — концентрация электронов в твердом теле. Выражение (8.107) совпадает, естественно, с формулой (8.92).

Рассчитаем среднюю энергию электронов при $T = 0$:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{1}{N} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon dN = \frac{1}{N} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \frac{V}{N} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \\ &= \frac{2}{5} \frac{1}{2\pi^2 n_e} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{5/2}. \end{aligned} \quad (8.108)$$

Сравнение (8.108) с (8.107) позволяет получить важное соотношение

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (8.109)$$

Средняя энергия электронов при $T = 0$ отлична от нуля и для различных кристаллов составляет величину 4–6 эВ.

Свободный электронный газ при $T = 0$ представляет собой пример *полного вырождения* квантовых состояний кристалла. Действительно, все электронные состояния с энергиями $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F$

полностью заняты, при этом для электрона вероятность занять состояние с той или иной энергией из указанного интервала равна единице. Однако различить каким-либо образом тот или иной электрон из всей их совокупности мы не можем — действует принцип тождественности микрочастиц. Отсюда следует, что для случая $T = 0$ *любой* электрон может занять любое из указанных энергетических состояний, иначе говоря, каждое из состояний $2N$ -кратно вырождено (N — число электронов в кристалле). Ясно,

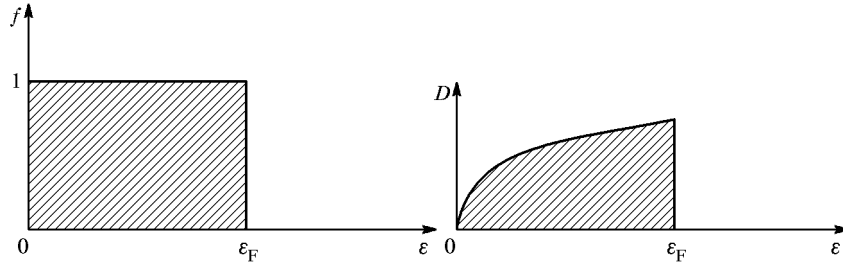


Рис. 8.10. Функция распределения Ферми–Дирака и плотность электронных состояний проводящего твердого тела при $T = 0$. Заштрихованы занятые состояния

что критерием степени вырождения в энергетической шкале служит энергия Ферми. Иногда более удобно использовать такой параметр, как *температура Ферми*, которая, с помощью (8.107), определяется так:

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2m_0 k_B} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m_0 k_B} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \quad (8.110)$$

Отсюда следует, что температура Ферми, или температура вырождения электронного газа, зависит только от концентрации электронов в твердом теле.

На рис. 8.10 показана зависимость функции распределения Ферми–Дирака и плотность электронных состояний для проводящего твердого тела при $T = 0$.

Рассмотрим случай низких температур, когда выполняется неравенство

$$T \ll T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}. \quad (8.111)$$

Если энергия электрона мала: $\varepsilon < \varepsilon_F$, но $|\varepsilon - \varepsilon_F| \gg k_B T$, то из (8.103) следует $f(\varepsilon) \rightarrow 1$. Если энергия электрона $\varepsilon < \varepsilon_F$, но при этом $\varepsilon \sim \varepsilon_F$, то $|\varepsilon - \varepsilon_F| \approx k_B T$, благодаря чему имеем:

$$0 < \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \approx e^{-1} < 1, \quad \frac{1}{2} < f(\varepsilon) < 1.$$

В случае, когда $\varepsilon > \varepsilon_F$, но при этом $\varepsilon \approx \varepsilon_F$, так что по-прежнему выполняется $|\varepsilon - \varepsilon_F| \approx k_B T$, имеем:

$$0 < \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \approx e^1 > 1, \quad 0 < f(\varepsilon) < \frac{1}{2}.$$

Наконец, при больших значениях энергии электронов $|\varepsilon - \varepsilon_F| \gg k_B T$ из (8.104) получим: $f(\varepsilon) \rightarrow 0$. Все кривые распределения Ферми–Дирака, полученные при конечных не слишком высоких температурах, пересекаются в точке $\varepsilon = \varepsilon_F$, при этом $f(\varepsilon_F) = 1/2$.

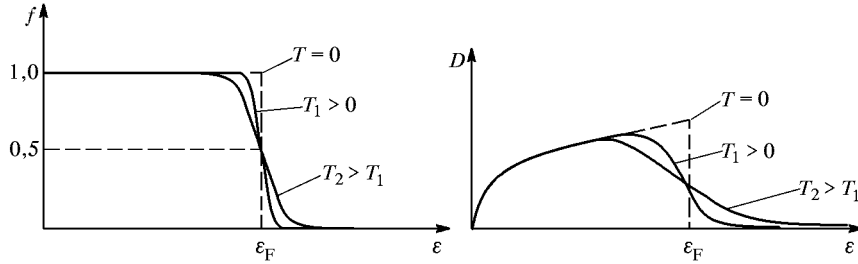


Рис. 8.11. Функция распределения Ферми–Дирака и плотность электронных состояний проводящего твердого тела при низких температурах

Результаты данного анализа показаны на рис. 8.11, из которого следует, что при конечных температурах появились разрешенные электронные состояния с энергиями, большими энергии Ферми (они могут быть заняты с вероятностью, отличной от нуля, и тем более высокой, чем выше температура).

Поскольку в знаменателе соотношения (8.110) для температуры Ферми фигурирует достаточно малая величина — масса электрона, — то для концентраций электронов, типичных для металла (10^{28} м^{-3}), температура вырождения будет иметь порядок 10^4 К (в табл. 8.3 приводятся результаты, характерные для металлов и полупроводников).

Таблица 8.3. Температура вырождения электронного газа в зависимости от концентрации свободных электронов в твердом теле

	Металлы	Сильно-легированный полупроводник	Слабо-легированный полупроводник	Ионосфера
$n, \text{ см}^{-3}$	10^{22}	10^{18}	10^{14}	10^{10}
$T_F, \text{ К}$	$1,96 \cdot 10^4$	42	0,1	$1,96 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon_F, \text{ эВ}$	1,7			

Следовательно, при всех температурах существования конденсированного состояния металла электронный газ в нем

практически полностью вырожден, и его энергия не зависит от температуры. Тем самым условие «малости» температуры (8.111), которое также является и условием вырождения электронного газа, будет выполняться в металле при всех температурах.

8.9. Теплоемкость газа свободных электронов

Классическая теория дает неверное значение для теплоемкости металла (8.22), тогда как эксперимент показывает, что электронный вклад в теплоемкость при комнатной температуре составляет не более 1% от предсказанной классической теорией величины. Причина этого противоречия связана с тем, что не каждый электрон, как это следовало бы из классической модели, при нагревании кристалла получает энергию $\sim (3/2)k_B T$. На самом деле такую энергию получают только электроны, имеющие энергию ε вблизи ε_F .

Рассчитаем электронный вклад в теплоемкость металла при низких температурах. Полная энергия и полное число электронов в газе свободных электронов может быть рассчитано так:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8.112)$$

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8.113)$$

где плотность электронных состояний $D(\varepsilon)$ определена в (8.101). Интегралы в (8.112) и (8.113) не вычисляются непосредственно, однако их можно найти с хорошей точностью, если учесть, что величина $k_B T$ мала по сравнению с энергией Ферми. Действительно, рассмотрим интеграл общего вида

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8.114)$$

где некоторая функция $g(\varepsilon = -\infty) = 0$ и может стремиться к бесконечности как степенная функция при $\varepsilon \rightarrow \infty$. Интегрируя (8.114) по частям, имеем:

$$I = (f(\varepsilon)G(\varepsilon))|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} G(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8.115)$$

где

$$G(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} g(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (8.116)$$

Первый член в (8.115) обращается в нуль, так как из (8.116) следует, что $G(-\infty) = 0$, а $f(\infty) \rightarrow 0$. Чтобы вычислить второй член в (8.115), разложим функцию $G(\varepsilon)$ в окрестности значения $\mu = \varepsilon_F$ при $T = 0$ К (μ — химический потенциал, или *уровень Ферми*):

$$G(\varepsilon) = G(\mu) + \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^2 + \dots \quad (8.117)$$

Подставляя (8.117) в (8.115), получим:

$$I = G(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon + \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon + \dots \quad (8.118)$$

Поскольку выполняется

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = 1, \quad (8.119)$$

то первый член в (8.118) равен

$$G(\mu) = \int_{-\infty}^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (8.120)$$

Интегралы в равенстве (8.118) в общем виде могут быть записаны так:

$$\begin{aligned} I_n &= \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \\ &= \frac{(k_B T)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^n \frac{\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T)}{(\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T) + 1)^2} d\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) = \\ &= \frac{(k_B T)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + e^{-x} + 2}, \quad (8.121) \end{aligned}$$

где $x = (\varepsilon - \mu)/k_B T$. Поскольку подынтегральная функция — нечетная для нечетных n , то из всех интегралов (8.121) не равны нулю только интегралы с четным показателем степени n . Для вычисления энергии и теплоемкости газа свободных электронов достаточно, помимо первого члена (8.120), оставить в ряду (8.118) только член с $n = 2$. Такой интеграл имеет табличное значение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x + e^{-x} + 2} = \frac{\pi^2}{3}. \quad (8.122)$$

Используя результат (8.122) и соотношения (8.121) и (8.118), исходное выражение (8.114) можно представить так:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \approx \int_{-\infty}^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{\partial g(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}. \quad (8.123)$$

С помощью этой формулы можно получить значения интегралов (8.112) и (8.113). Найдем сначала зависимость химического потенциала (уровня Ферми) от температуры. Для этого с помощью (8.123) представим интеграл (8.113) в виде

$$N = \int_{-\infty}^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{\partial D(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}. \quad (8.124)$$

Записав (8.124) при 0 К, имеем фактически совпадающее с (8.105) выражение

$$N = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (8.125)$$

Вычитая (8.125) из (8.124) и применяя формулу Лагранжа для среднего значения, имеем:

$$(\mu - \varepsilon_F) D(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{\partial D(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} = 0. \quad (8.126)$$

При записи (8.126) мы приняли во внимание, что при низких температурах энергия Ферми и уровень Ферми отличаются мало: $\varepsilon_F \approx \mu$ (надо, конечно, корректно применять это приближенное равенство!). Значение ε_F от температуры не зависит. Отсюда для температурной зависимости уровня Ферми в металлах получаем:

$$\mu \approx \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)}. \quad (8.127)$$

Используя значение плотности электронных состояний свободных электронов (8.101), взятое при $\varepsilon = \varepsilon_F$, из (8.127) получим окончательное соотношение:

$$\mu \approx \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right). \quad (8.128)$$

Итак, уровень Ферми всегда меньше энергии Ферми, но при низких температурах поправка имеет значение не более 10^{-4} .

Используя (8.112) и представление (8.123), запишем выражение для энергии газа свободных электронов при низких температурах:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\varepsilon D(\varepsilon)) \right\}_{\varepsilon=\mu}. \quad (8.129)$$

Продифференцируем (8.129) по температуре, принимая во внимание, что уровень Ферми также зависит от температуры:

$$\begin{aligned} C_{эл} = \frac{dE}{dT} &= D(\mu) \frac{d\mu}{dT} + \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \left(D(\varepsilon) + \varepsilon \frac{\partial D(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} \approx \\ &\approx \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T D(\varepsilon_F) + D(\mu) \left(\frac{d\mu}{dT} + \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{D(\varepsilon)} \frac{\partial D(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}. \end{aligned} \quad (8.130)$$

Взяв производную от уровня Ферми (8.127) по температуре и подставляя ее значение в (8.130), легко убедиться, что в (8.130) сумма в скобках обращается в нуль, благодаря чему для теплоемкости свободного электронного газа имеем:

$$C_{эл} \approx \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(\varepsilon_F) T. \quad (8.131)$$

Подставляя (8.107) в (8.101), получим:

$$\begin{aligned} D(\varepsilon_F) &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_F} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_F^{3/2}}{\varepsilon_F} = \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^{3/2} \frac{3\pi^2 N}{V \varepsilon_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}. \end{aligned} \quad (8.132)$$

Используя определение температуры Ферми (8.110), имеем:

$$D(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2k_B T_F}. \quad (8.133)$$

Подставляя (8.133) в (8.131), соотношение для электронной молярной теплоемкости можно представить так:

$$C_{эл} = \frac{1}{2} \frac{\pi^2 N k_B^2}{\varepsilon_F} T = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}. \quad (8.134)$$

Следовательно, вклад в теплоемкость, связанный с электронами, при низких температурах пропорционален абсолютной температуре.

При температурах ниже температуры Дебая теплоемкость металлов при постоянном объеме может быть записана в виде суммы двух членов, первый из которых описывает вклад свободных электронов, а второй — колебаний решетки:

$$C = C_{эл} + C_{реш} = \gamma T + AT^3, \quad (8.135)$$

где γ и A — константы, характерные для данного материала. Электронная часть теплоемкости линейно зависит от температуры и поэтому будет различимой лишь при очень низких температурах. Действительно, принимая во внимание формулу (5.48), для отношения решеточной и электронной теплоемкостей при низких температурах имеем:

$$\frac{C_{реш}}{C_{эл}} = \frac{234 N k_B (T/\theta)^3}{(1/2) \pi^2 N k_B (T/T_F)} \approx 52 \left(\frac{T_F}{\theta^3} \right) T^2. \quad (8.136)$$

Принимая для оценки из табл. 8.3, что $T_F \approx 2 \cdot 10^4$ К, а температура Дебая $\theta \approx 100$ К, имеем $C_{реш}/C_{эл} \approx T^2$. Следовательно, вклад электронной теплоемкости может превышать решеточный лишь при температурах ниже 1 К. При более высоких температурах главным становится «решеточный» вклад, на фоне которого малое значение электронной теплоемкости становится неразличимым. Тем самым преодолевается противоречие, присущее классической теории электронных свойств металлов (п. 8.3.2).

8.10. Электропроводность и закон Ома в квантовом представлении

Импульс свободного электрона связан с волновым вектором соотношением

$$m_0 \mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}. \quad (8.137)$$

На отрицательно заряженную частицу со стороны электрического поля действует сила

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E}. \quad (8.138)$$

Тогда второй закон Ньютона для электронов может быть записан в виде

$$m_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E}. \quad (8.139)$$

Уравнение (8.139) можно проинтегрировать так:

$$\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0) = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}t. \quad (8.140)$$

Если включить электрическое поле в момент времени $t = 0$, то электроны, заполнявшие сферу Ферми в момент включения поля так, что ее центр находился в начале координат $\mathbf{k}$ -пространства, спустя время δt приобретут приращение импульса. Можно сказать, что под действием электрического поля каждый электрон, находившийся в исходном состоянии с волновым вектором $\mathbf{k}$, изменит свое состояние так, что его волновой вектор изменится на величину

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}\delta t. \quad (8.141)$$

Следовательно, электроны будут по-прежнему заполнять сферу энергетического пространства, однако положение ее центра оказывается смещенным на величину (8.141) (рис. 8.12). Теперь полный импульс системы из N электронов будет равен

$$\mathbf{P} = \hbar N \delta\mathbf{k}. \quad (8.142)$$

Включение постоянного электрического поля увеличит энергию этой системы на величину

$$\Delta E = N \frac{(\hbar \delta k)^2}{2m_0}. \quad (8.143)$$

Казалось бы, при действии электрического поля в течение неограниченно большого промежутка времени положение сферы Ферми должно постоянно изменяться пропорционально времени. Однако сфера Ферми стационарно сохраняет свое смещенное положение вследствие столкновения электронов с примесями, дефектами решетки или фононами. Действительно, если бы центров рассеяния для электронов не существовало, последние под действием постоянной силы должны были бы двигаться равноускоренно. Однако дефекты строения и колебания решетки оказывают тормозящее действие на систему электронов, благодаря чему можно говорить,

что электроны движутся с некоторой постоянной средней (дрейфовой) скоростью, обусловленной наличием постоянного электрического поля.

Если среднее время между столкновениями равно $\delta t = \tau$, то стационарное в данном поле смещение сферы Ферми определяется соотношением (8.141), откуда для приращения скорости получим:

$$\delta \mathbf{v} = \frac{\hbar}{m_0} \delta \mathbf{k} = -\frac{e\tau}{m_0} \mathbf{E}. \quad (8.144)$$

Обращая внимание на рис. 8.12, можно сделать вывод, что в основном новое положение занимают электроны, находившиеся вблизи

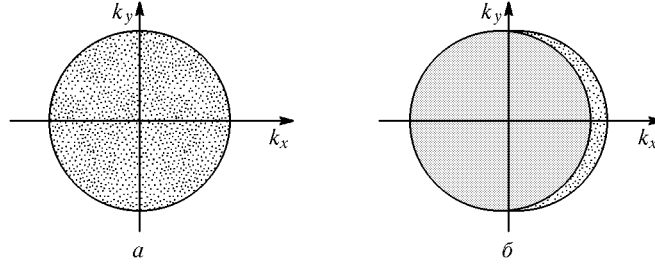


Рис. 8.12. Положение сферы Ферми: *a* — при отсутствии поля; *б* — в приложенном электрическом поле

поверхности Ферми и обладавшие наибольшей энергией (энергией Ферми). Именно эти электроны участвуют в создании тока. Если концентрация электронов проводимости равна n_e , и каждый электрон имеет заряд $q = -e$, то плотность электрического тока определяется формулой типа (8.12):

$$\mathbf{j} = -en_e \delta \mathbf{v} = \frac{n_e e^2 \tau}{m_0} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}. \quad (8.145)$$

Это выражение имеет вид закона Ома, где коэффициентом пропорциональности между током и напряжением является удельная электропроводность

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m_0} = \frac{n_e e^2 \lambda(\varepsilon_F)}{m_0 v_F}. \quad (8.146)$$

Удельное электрическое сопротивление есть величина, обратная удельной электропроводности:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m_0}{n_e e^2 \tau}. \quad (8.147)$$

Поскольку в знаменателе (8.146) стоит скорость ферми-электронов, не зависящая от температуры:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m_0} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m_0}} \sim 10^6 \text{ м/с}, \quad (8.148)$$

единственной величиной в (8.146), зависящей от температуры, является длина свободного пробега ферми-электронов. Из экспериментальных значений электропроводности следует, что для хороших проводников эта величина должна составлять при комнатных температурах несколько сот ангстрем и становится еще больше при понижении температуры, что гораздо больше межатомных расстояний. Отсюда возникают два вопроса:

1. Почему не происходят ожидаемые упругие соударения электронов с атомными остатками?

2. Какие процессы рассеяния *на самом деле* определяют среднюю длину свободного пробега электронов проводимости в металлах?

Необходимость отказа от представления о рассеянии электронов на ионных остовах оказывается совершенно понятной, если мы рассматриваем электрон в идеальном кристалле как волну в периодической структуре, относительно которой волны должны распространяться беспрепятственно.

Тогда рассеяние электрона-волны может происходить *только* при нарушении идеальности расположения атомов в кристалле — на фононах и остаточных дефектах структуры. Под остаточными дефектами понимают посторонние атомы в решетке, вакансии, междоузельные атомы, дислокации, границы зерен и внешние поверхности кристалла. Очевидно, что средняя длина свободного пробега $\lambda_{\text{деф}}$, обусловленная только рассеянием на дефектах, не должна зависеть от температуры, в то время как для фононного рассеяния средняя длина свободного пробега $\lambda_{\text{фон}}$ будет уменьшаться с увеличением температуры. При одновременном действии этих двух механизмов средняя длина свободного пробега должна иметь вид

$$\frac{1}{\lambda(T)} = \frac{1}{\lambda_{\text{деф}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{фон}}(T)}. \quad (8.149)$$

Аналогичное соотношение выполняется для удельного электрического сопротивления (проводимости) металлов (*правило Матиссена*):

$$\rho = \frac{1}{\sigma(T)} = \frac{1}{\sigma_{\text{деф}}} + \frac{1}{\sigma_{\text{чист}}(T)} \sim \frac{1}{\lambda_{\text{деф}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{фон}}(T)}. \quad (8.150)$$

Можно ожидать, что средняя длина свободного пробега, определяемая рассеянием на фононах, для температур, превышающих

температуру Дебая, должна изменяться обратно пропорционально температуре, поскольку из (5.14) следует, что при высоких температурах число фононов пропорционально температуре:

$$n_{\text{фон}} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/(k_{\text{B}}T)) - 1} \approx \frac{1}{1 + \hbar\omega/(k_{\text{B}}T) - 1} = \frac{k_{\text{B}}}{\hbar\omega}T. \quad (8.151)$$

Учитывая результат (8.151) и принимая во внимание соотношение (8.150), легко понять реально наблюдаемую на опыте линейную зависимость электрического сопротивления металлов от температуры при высоких температурах.

8.11. Теплопроводность металлов и закон Видемана–Франца в квантово-механическом представлении

Ранее (п.8.3.3) рассматривалось классическое представление о теплопроводности металлов. Выясним отличия, связанные с представлением об электронах в металле как о ферми-газе. Для этого воспользуемся выражением для коэффициента электронной теплопроводности (8.23), где, однако, вместо средней тепловой скорости мы подставим скорость ферми-электронов:

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{1}{3}C_{\text{эл}}v_{\text{F}}\lambda. \quad (8.152)$$

Величина теплоемкости электронного газа была получена ранее (8.134). Подставляя это выражение и соотношение (8.93) в (8.152), получим:

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e k_{\text{B}}^2 T}{m_0 v_{\text{F}}^2} \cdot v_{\text{F}} \cdot \lambda = \left(\frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{n_e k_{\text{B}}^2 \tau}{m_0} \right) T. \quad (8.153)$$

Взяв отношение коэффициента электронной теплопроводности (8.153) к удельной электропроводности (8.146), получим:

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma} &= \frac{(1/3)C_{\text{эл}}v_{\text{F}}^2\tau}{(n_e e^2 \tau / m_0)} = \frac{(\pi^2/3) \cdot (n_e k_{\text{B}}^2 \tau / m_0)}{n_e e^2 \tau / m_0} = \\ &= \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_{\text{B}}}{e} \right)^2 T = L^{\text{кв}} T, \end{aligned} \quad (8.154)$$

где $L^{\text{кв}}$ — число Лоренца в квантовом приближении:

$$L^{\text{кв}} = \frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_{\text{B}}}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом/К}. \quad (8.155)$$

Соотношение (8.154) — закон Видемана–Франца, который хорошо выполняется для многих чистых металлов (см. табл. 8.1).

8.12. Взаимодействие электромагнитных волн с металлами

Рассмотрим взаимодействие плоской электромагнитной волны частоты ω с газом свободных электронов металла. В отсутствие столкновений уравнение движения свободного электрона в электрическом поле имеет вид

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE. \quad (8.156)$$

Если x и E зависят от времени по периодическому закону

$$x = x_0 \exp(-i\omega t), \quad E = E_0 \exp(-i\omega t), \quad (8.157)$$

то подстановка (8.157) в (8.156) дает

$$-\omega^2 m_0 x = -eE, \quad x = \frac{eE}{m_0 \omega^2}. \quad (8.158)$$

Индукцированный полем дипольный момент, связанный с электроном, может быть вычислен так:

$$p = -ex = -\frac{e^2 E}{m_0 \omega^2}, \quad (8.159)$$

а вектор поляризации будет иметь значение

$$P = -en_e x = -\frac{n_e e^2 E}{m_0 \omega^2}, \quad (8.160)$$

где n_e — концентрация электронов. Запишем общее определение диэлектрической проницаемости, зависящей от частоты:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)}. \quad (8.161)$$

Используя (8.160), запишем диэлектрическую функцию свободного электронного газа:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_0 \omega^2}. \quad (8.162)$$

Введем величину

$$\omega_{\text{пл}}^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_0}, \quad (8.163)$$

называемую *плазменной частотой* электронов. Тогда соотношение (8.162) примет окончательный вид

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{пл}}^2}{\omega^2}. \quad (8.164)$$

При всех частотах, меньших $\omega_{\text{пл}}$, величина $\varepsilon(\omega)$ отрицательна. Для электромагнитных волн справедлив закон дисперсии

$$\omega^2 \varepsilon(\omega) = c^2 k^2, \quad (8.165)$$

где c — скорость света в вакууме, $|k| = 2\pi/\lambda$ — волновой вектор электромагнитной волны. Из (8.165) следует, что не существует волновых решений при отрицательных значениях $\varepsilon(\omega)$ — электромагнитная волна при значениях частот $0 < \omega \leq \omega_{\text{пл}}$ не может распространяться. Действительно, используя (8.165), можем записать

$$k = \frac{\omega}{v_{\text{ср}}} = \frac{\omega n}{c} = \frac{\omega \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{c}, \quad (8.166)$$

где $v_{\text{ср}}$ — скорость электромагнитной волны в среде с показателем преломления n . Поскольку для указанного диапазона частот $\varepsilon(\omega) < 0$, то, принимая, что волна является плоской, можем записать

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 \exp(i(\omega t + kx)) = \mathbf{E}_0 \exp\left(i\omega \left(t + \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)}}{c}x\right)\right) = \\ &= \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{|\varepsilon(\omega)|}}{c}x\omega\right) \exp(i\omega t). \end{aligned} \quad (8.167)$$

Видно, что волна имеет множитель экспоненциального затухания, причем амплитуда уменьшается в e раз на глубине $x = 1/|k|$. Волны, падающие на такую среду с частотами в указанном диапазоне, полностью отражаются. Электронный газ действует как частотный фильтр и становится прозрачным лишь для частот $\omega > \omega_{\text{пл}}$, поскольку в этой частотной области диэлектрическая функция положительна (рис. 8.13).

Значения плазменной частоты и плазменной длины волны зависят только от концентрации электронов (табл. 8.4).

Таблица 8.4. Зависимость плазменной частоты и плазменной длины волны от концентрации электронов

$n_e (\text{см}^{-3})$	10^{22}	10^{18}	10^{14}	10^{11}
$\omega_{\text{пл}}, \text{ рад/с}$	$5,7 \cdot 10^{15}$	$5,7 \cdot 10^{13}$	$5,7 \cdot 10^{11}$	$5,7 \cdot 10^9$
$\lambda_{\text{пл}}, \text{ см}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,33	33

Электромагнитное излучение будет распространяться в среде только в том случае, если в свободном пространстве длина волны

этого излучения будет меньше $\lambda_{\text{пл}}$. Из полученных выше соотношений и из табл. 8.4 следует, что простые металлы должны отражать свет в видимой области (этим объясняется металлический

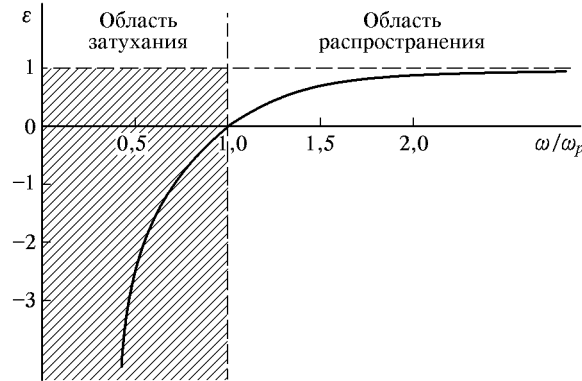


Рис. 8.13. Зависимость диэлектрической функции электронного газа в металле от частоты

блеск металлов) и быть прозрачными в ультрафиолетовой области спектра (табл. 8.5).

Таблица 8.5. К прозрачности щелочных металлов в ультрафиолетовой области спектра

Металл	Li	Na	K	Rb
$\lambda_{\text{пл}}, \text{ \AA}$ (вычисл.)	1550	2090	2870	3220
$\lambda_{\text{пл}}, \text{ \AA}$ (экспер.)	1550	2100	3150	3400

Отражение света от металлов полностью аналогично отражению радиоволн от ионосферы, поскольку наличие свободных электронов в ионосфере приводит к тому, что диэлектрическая проницаемость ионосферной плазмы становится отрицательной для относительно низких частот в силу сравнительно малой концентрации электронов.

Задачи

8.1. Рассчитать значения энергии ε_F , скорости v_F и температуры T_F Ферми для меди.

8.2. Рассчитать вероятность того, что энергия электрона отличается на 0,1 эВ от энергии Ферми при температуре 20 К.

8.3. Объяснить причины наблюдаемого отличия расчетного и экспериментального значений числа Лоренца при низких температурах.

8.4. Вычислить давление электронного газа меди при 0 К. Плотность меди $\rho \approx 8900 \text{ кг/м}^3$, атомная масса 63,5.

Г л а в а 9

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Модель свободных электронов в металлах позволяет объяснить ряд электронных свойств металлов, однако многие свойства твердых тел в рамках этой модели не находят объяснения. Действительно, в этой модели нет какого-либо механизма взаимодействия электронов с решеткой. Так, эта модель не объясняет, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии являются хорошими проводниками, другие — диэлектриками или полупроводниками.

Чтобы выяснить различие между проводниками и диэлектриками, необходимо усложнить модель свободных электронов наличием периодической атомной структуры и, как следствие, модификацией вида волновой функции электрона в твердом теле. Непосредственным следствием этого является возникновение энергетической *зонной структуры твердого тела* — разрешенных и запрещенных энергетических интервалов (зон) для электронных состояний.

9.1. Волновая функция электрона, находящегося в периодическом потенциале кристалла. Теорема Блоха

Для анализа примем определенные упрощающие предположения:

- 1) при движении электронов атомные ядра (ионные остовы) рассматриваются как неподвижные источники поля, действующего на электроны;
- 2) ионы расположены точно в узлах идеальной кристаллической решетки (отсутствуют тепловые колебания);
- 3) взаимодействие электронов между собой и с полями атомных ядер заменяется эффективным полем: считается, что существует система независимых электронов, движущихся в некотором заданном поле (*одноэлектронная задача*).

Обозначим через $U(\mathbf{r})$ потенциальную энергию электрона, находящегося в кристаллическом поле. Эта величина должна быть периодической функцией расстояния:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n), \quad (9.1)$$

где $\mathbf{r}$ — произвольный радиус-вектор, $\mathbf{a}_n$ — любой вектор трансляции. Как и ранее (гл. 8), волновая функция и энергетические уровни электрона могут быть получены из решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi, \quad (9.2)$$

где, однако, оператор энергии (гамильтониан) содержит члены, связанные с кинетической и потенциальной энергией:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + U(\mathbf{r}). \quad (9.3)$$

Здесь m_0 — масса свободного электрона, а дифференциальный оператор импульса в трехмерном случае имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \\ \hat{\mathbf{p}} &= -i\hbar \nabla. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Подстановка (9.4) в (9.2) позволяет получить в явном виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi = \varepsilon\psi(\mathbf{r}). \quad (9.5)$$

В этом уравнении не учтено, что должна существовать зависимость волновой функции электрона от спина. Физический смысл волновой функции может быть определен так: $|\psi(\mathbf{r})|^2 dV$ — это вероятность обнаружить электрон в объеме пространства $dV = dx dy dz$. Если взять интеграл по всему пространству, то выполняется

$$\frac{1}{V} \int_V |\psi(\mathbf{r})|^2 dV = 1. \quad (9.6)$$

Это условие нормировки для волновой функции. Сделаем в уравнении (9.5) замену аргумента волновой функции $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}_n$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \varepsilon\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n). \quad (9.7)$$

Функция $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)$ будет удовлетворять уравнению Шредингера (9.7) с тем же значением энергии ε , что и для функции $\psi(\mathbf{r})$, если эти функции отличаются на некоторое число

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = C_n \psi(\mathbf{r}). \quad (9.8)$$

Так как ψ -функции должны быть нормированы, то из условия (9.6) и из (9.8) следует

$$|C_n|^2 = 1 \quad (9.9)$$

и

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (9.10)$$

Очевидно, что условие (9.10) означает, что электрон с одинаковой вероятностью может быть обнаружен как в объеме dV около точки с радиус-вектором $\mathbf{r}$, так и в аналогичном объеме около эквивалентной точки с радиус-вектором $\mathbf{r} + \mathbf{a}_n$. Иначе говоря, распределение электронов обладает пространственной периодичностью.

Добавляя к вектору $\mathbf{a}_n$ некоторый вектор $\mathbf{a}_{n'} = n'_1 \mathbf{a}_1 + n'_2 \mathbf{a}_2 + n'_3 \mathbf{a}_3$, с помощью (9.8) можем получить:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \mathbf{a}_{n'}) = C_{n'} C_n \psi(\mathbf{r}). \quad (9.11)$$

Легко показать, что

$$\mathbf{a}_n + \mathbf{a}_{n'} = \mathbf{a}_{n'+n}, \quad (9.12)$$

где n и n' — целые числа. Следовательно, выполняется

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \mathbf{a}_{n'}) \equiv \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_{n'+n}) = C_{n'+n} \psi(\mathbf{r}). \quad (9.13)$$

Сравнивая (9.13) и (9.11), имеем

$$C_{n'} C_n = C_{n'+n}. \quad (9.14)$$

Соотношению (9.14) удовлетворяют величины вида

$$C_n = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_n). \quad (9.15)$$

Поэтому с помощью (9.8) и (9.15) получим:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_n) \psi(\mathbf{r}). \quad (9.16)$$

Умножая на $\exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n))$ обе части соотношения (9.16), получим:

$$\exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)) \cdot \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \quad (9.17)$$

Введем обозначение

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)) \cdot \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n). \quad (9.18)$$

Подставляя (9.18) в (9.17), получим важное соотношение — *теорему Блоха*:

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (9.19)$$

согласно которой волновая функция электрона, движущегося в периодическом поле внутрикристаллического потенциала, представляет собой модулированную плоскую волну — произведение волновой функции свободного электрона на амплитуду, периодически меняющуюся в кристалле. Величина $\mathbf{k}$ в (9.19) называется *квазиволновым вектором*.

Если электрон свободен, то $U(\mathbf{r}) = 0$, и уравнение Шредингера будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}), \quad (9.20)$$

и его решения для электрона — волны де Бройля — известны:

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (9.21)$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор волны де Бройля, который связан с импульсом электрона соотношением

$$\mathbf{p} = m_0\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}. \quad (9.22)$$

Энергия свободного электрона выражается через импульс известным выражением

$$E = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (9.23)$$

Импульс волны де Бройля характеризует движение свободного электрона, когда система электронов в пространстве обладает инвариантностью относительно сдвига на любой вектор (все точки пространства эквивалентны). Квазиволновой вектор (и соответствующий ему квазиимпульс) характеризуют движение электрона в периодическом поле, когда система электронов в пространстве кристалла инвариантна относительно сдвига на векторы решетки $\mathbf{a}_n$ (эквивалентны только точки, удаленные друг от друга на вектор $\mathbf{a}_n$).

Анализируя (9.16), можно сделать вывод о том, что волновая функция электрона в твердом теле должна быть инвариантной относительно замены квазиволнового вектора $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{b}$, где $\mathbf{b}$ — произвольный вектор обратной решетки (1.35).

Следовательно, квазиволновой вектор $\mathbf{k}$ электрона, как и фотона, определен с точностью до произвольного вектора обратной решетки. Это обстоятельство позволяет ограничить изменение компонент квазиволнового вектора конечной областью, исчерпывающей все физически неэквивалентные значения:

$$\begin{aligned} -\pi &\leq \mathbf{k}_1 \mathbf{a}_1 \leq \pi, \\ -\pi &\leq \mathbf{k}_2 \mathbf{a}_2 \leq \pi, \\ -\pi &\leq \mathbf{k}_3 \mathbf{a}_3 \leq \pi. \end{aligned} \quad (9.24)$$

Как показано в главе 4, неравенства (9.24) определяют объем в k -пространстве, называемый *первой зоной Бриллюэна*.

Для кристалла конечных размеров, содержащего определенное число электронов, должны выполняться периодические граничные условия Борна–Кармана для волновой функции, аналогичные (5.28), в результате чего значения квазиволнового вектора электрона принимают дискретный набор значений, аналогичный (5.32).

9.2. Модель Кронинга–Пенни

Сначала рассмотрим одномерную модель с кристаллическим потенциалом, показанным на рис. 9.1. В этом случае период ре-

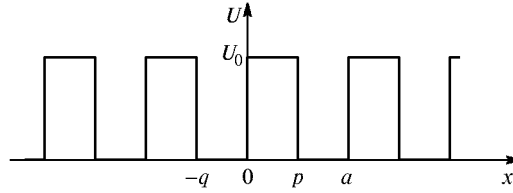


Рис. 9.1. Периодический потенциал кристаллической решетки в модели Кронинга–Пенни

шетки равен $a = p + q$, и потенциал $U(x)$ определяется так:

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & \text{при } 0 \leq x \leq p, \\ 0 & \text{при } -q \leq x \leq 0. \end{cases} \quad (9.25)$$

Уравнение Шредингера в области $-q \leq x \leq 0$ имеет вид (9.20), а для области $0 \leq x \leq p$ получим:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U_0 \right) \psi(x) = \varepsilon \psi(x). \quad (9.26)$$

Введем обозначения

$$\alpha^2 = \frac{2m_0\varepsilon}{\hbar^2}, \quad \beta^2 = \frac{2m_0(U_0 - \varepsilon)}{\hbar^2}. \quad (9.27)$$

Тогда вместо (9.26) можно написать уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) &= -\alpha^2 \psi(x) & \text{в области } -q \leq x \leq 0, \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) &= \beta^2 \psi(x) & \text{в области } 0 \leq x \leq p. \end{aligned} \quad (9.28)$$

Нас будут интересовать решения с энергиями $\varepsilon < U_0$. В области $-q \leq x \leq 0$ (и всех аналогичных) общее решение имеет вид

$$\psi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, \quad (9.29a)$$

в области $0 \leq x \leq p$ (и всех аналогичных)

$$\psi(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}. \quad (9.29b)$$

Решетка имеет трансляционную инвариантность относительно векторов трансляций $R = na = n(p + q)$, где n — любое целое число. Следовательно, должно выполняться равенство (9.10)

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x + na)|^2, \quad (9.30)$$

откуда

$$\psi(p < x < a) = \psi(-q < x < 0)e^{ika}, \quad (9.31)$$

где k — однокомпонентный волновой вектор.

Волновые функции $\psi(x)$ и их первые производные $d\psi(x)/dx$ должны быть непрерывны на границах областей $x = 0$ и $x = p$. Это дает при $x = 0$ условия для коэффициентов:

$$\begin{aligned} A + B &= C + D, \\ i\alpha(A - B) &= \beta(C - D). \end{aligned} \quad (9.32)$$

При $x = p$, с учетом (9.31), имеем:

$$\begin{aligned} Ae^{i\alpha p} + Be^{-i\alpha p} &= (Ce^{-\beta q} + De^{\beta q})e^{ika}, \\ i\alpha(Ae^{i\alpha p} - Be^{-i\alpha p}) &= \beta(Ce^{-\beta q} - De^{\beta q})e^{ika}. \end{aligned} \quad (9.33)$$

Система (9.33) имеет решение при равенстве нулю определителя, составленного из коэффициентов при A, B, C, D :

$$\frac{(\beta^2 - \alpha^2)}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}(\beta q) \sin(\alpha p) + \operatorname{ch}(\beta q) \cos(\alpha p) = \cos(ka). \quad (9.34)$$

Если подставить обозначения (9.27), получим дисперсионное уравнение зависимости энергии от волнового вектора $\varepsilon(k)$.

Уравнение (9.34) можно несколько упростить, представив потенциал в виде δ -функции в узлах цепочки. Для этого положим $U_0 \rightarrow \infty$, $q \rightarrow 0$ при $U_0 q = \text{const}$. В этом случае из (9.27) получаем, что $\beta \gg \alpha$, $\beta q \ll 1$, и уравнение (9.34) принимает вид

$$f(\alpha p) = \frac{F}{\alpha p} \sin(\alpha p) + \cos(\alpha p) = \cos(kp), \quad (9.35)$$

где $F = \beta^2 pq/2$.

Уравнение (9.35) остается трансцендентным, но можно увидеть, что оно имеет решение не при всех значениях α (т.е. энергии, согласно (9.27)). Области значений αp при $F = 3\pi/2$, для которых нет решений (9.35), показаны штриховой на рис. 9.2.

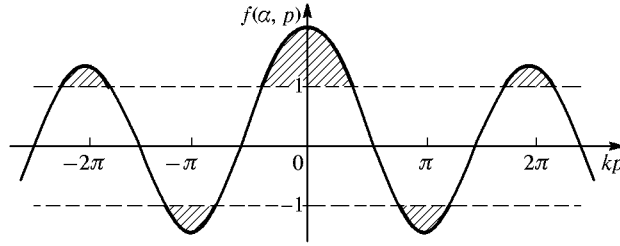


Рис. 9.2. Области решений для энергии электрона в модели Кронинга–Пенни

Отсюда следует, что энергетический спектр электрона в периодическом потенциале представляет собой области разрешенных и запрещенных значений. Заштрихованы «запрещенные» энергетические состояния.

Следует отметить, что модель Кронинга–Пенни качественно правильно описывает предельные случаи свободного электрона и электрона, локализованного на атоме. В случае свободного электрона следует положить $U_0 = 0$. Тогда из (9.35) имеем:

$$\cos(\alpha p) = \cos(kp), \quad (9.36)$$

и из (9.27) следует закон дисперсии свободных электронов

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (9.37)$$

В случае электрона, локализованного на атоме, положим $U \rightarrow \infty$, $q \neq 0$. Тогда из (9.35) следует

$$\sin(\alpha p) = 0, \quad (9.38)$$

$$\alpha p = (-1)^n \pi (n + 1), \quad (9.39)$$

т.е., как и в изолированном атоме, получаем дискретные уровни энергии.

9.3. Электроны в слабом периодическом потенциале

Теперь рассмотрим движение электрона в периодическом потенциале решетки, не задавая явный вид потенциала, а используя только свойства его периодичности в кристалле. Так как решение уравнения Шредингера в нулевом потенциале представляет собой

плоские волны, то и в случае слабого кристаллического потенциала можно искать решение волновой функции электрона в кристалле в виде разложения по плоским волнам. Для простоты вычислений рассмотрим случай одномерного кристалла. Потенциал решетки инвариантен по отношению к трансляциям:

$$U(x) = U(x + a). \quad (9.40)$$

Как любую периодическую функцию, его можно разложить в ряд Фурье по векторам обратной решетки:

$$U(x) = \sum_b U_b \exp(ibx), \quad b = \frac{2\pi}{a}n, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (9.41)$$

Фурье-компоненты U_b в реальных кристаллах уменьшаются с увеличением b , например, для кулоновского потенциала $U_b \sim 1/b^2$. Поскольку $U(x)$ вещественно, то выполняется: $U_b^* = U_{-b}$, и мы можем представить (9.41) в виде

$$U(x) = 2 \sum_{b>0} U_b \cos(bx). \quad (9.42)$$

Используя результат (9.41), запишем уравнение Шредингера:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right) \psi(x) = \\ = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_b U_b \exp(ibx) \right) \psi(x) = \varepsilon \psi(x). \end{aligned} \quad (9.43)$$

Решение будем искать в виде разложения $\psi(x)$ в ряд по плоским волнам:

$$\psi(x) = \sum_k C(k) \exp(ikx), \quad (9.44)$$

где, согласно (5.31), $k = 2\pi n/L$, n — целые числа. Если в разложении (9.44) есть какой-либо вектор k_0 , то все векторы вида $k_0 + b$ тоже содержатся в этом разложении. Это — следствие теоремы Блоха. Доказательство этого утверждения будет приведено ниже.

Подставим (9.44) в уравнение (9.43):

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_0} k^2 C(k) \exp(ikx) + \sum_b \sum_k U_b C(k) \exp(i(k+b)x) = \\ = \varepsilon \sum_k C(k) \exp(ikx). \end{aligned} \quad (9.45)$$

Умножим обе части уравнения на $\exp(-ik'x)$ и проинтегрируем по x . Используя свойство ортогональности плоских волн, получим:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}(k')^2 C(k') + \sum_b U_b C(k' - b) = \varepsilon C(k') \quad (9.46)$$

или, введя обозначение $\lambda_k = \hbar^2 k^2 / (2m_0)$,

$$(\lambda_k - \varepsilon) C(k) + \sum_b U_b C(k - b) = 0. \quad (9.47)$$

Поэтому мы можем принять

$$\psi_k(x) = \sum_b C(k - b) \exp(i(k - b)x), \quad (9.48)$$

откуда следует *теорема Блоха* для волновой функции электрона в кристалле:

$$\begin{aligned} \psi_k(x) &= \left(\sum_b C(k - b) \exp(-ibx) \right) \exp(ikx) = \\ &= \exp(ikx) U_k(x), \end{aligned} \quad (9.49)$$

где $U_k(x) = U_k(x + R)$, R — вектор трансляции.

Вместо дифференциального уравнения Шредингера (9.43) получена система алгебраических уравнений, связывающая коэффициенты $C(k_0)$ компонент плоской волны какого-либо состояния электрона со всеми $C(k_0 - b)$, входящими в фурье-разложение этого состояния. Решая эту систему линейных уравнений, можно найти волновую функцию, удовлетворяющую уравнению Шредингера. Но эта система состоит из бесконечного числа уравнений, так как векторы принимают все возможные значения в обратной решетке. Это можно увидеть, выписывая явным образом эту систему уравнений.

Пусть у нас имеется только одна фурье-компонента потенциала $U_{b_0} = U_{-b_0} = U$, где b_0 — наименьший вектор обратной решетки. Тогда система (9.47) состоит из трех уравнений:

$$(\lambda_{k_0} - \varepsilon) C(k_0) + U(C(k_0 + b_0) + C(k_0 - b_0)) = 0, \quad (9.50a)$$

$$(\lambda_{k_0+b_0} - \varepsilon) C(k_0 + b_0) + U(C(k_0 + 2b_0) + C(k_0)) = 0, \quad (9.50б)$$

$$(\lambda_{k_0-b_0} - \varepsilon) C(k_0 - b_0) + U(C(k_0) + C(k_0 - 2b_0)) = 0. \quad (9.50в)$$

Видно, что, кроме $C(k_0)$, есть связанные между собой коэффициенты $C(k_0 + 2b_0)$ и $C(k_0 - 2b_0)$, для которых тоже нужно выписать уравнения из (9.47):

$$(\lambda_{k_0+2b_0} - \varepsilon)C(k_0 + 2b_0) + U(C(k_0 + 3b_0) + C(k_0 + b_0)) = 0, \quad (9.51a)$$

$$(\lambda_{k_0-2b_0} - \varepsilon)C(k_0 - 2b_0) + U(C(k_0 - b_0) + C(k_0 - 3b_0)) = 0, \quad (9.51b)$$

где, в свою очередь, появились коэффициенты $C(k_0 + 3b_0)$ и $C(k_0 - 3b_0)$. Этот процесс можно продолжить.

При практических вычислениях в методе разложения волновой функции кристалла в ряд по плоским волнам система уравнений решается приближенно. В самом простом случае вместо бесконечной системы уравнений приближенно берется система из двух уравнений. Перепишем (9.47) в виде

$$C(k) = \frac{\sum_n U_b C(k - b)}{\varepsilon - \hbar^2 k^2 / (2m_0)}, \quad (9.52)$$

откуда видно, что, если кинетическая энергия плоской волны близка к энергии состояния, описываемого функцией $\psi_k(x)$, то коэффициент $C(k)$ оказывается большим. Это случай малых значений k , т.е. центра первой зоны Бриллюэна. Если вектор k лежит вблизи границы первой зоны Бриллюэна, т.е. вблизи середины вектора обратной решетки, то коэффициент при функции $\psi_{k-b'}(x)$ также оказывается столь же большим, что и коэффициент при функции $\psi_k(x)$. Тогда имеем условие:

$$\frac{\hbar^2 (k - b')^2}{2m_0} \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = \varepsilon, \quad (9.53)$$

благодаря чему:

$$C(k - b') = \frac{\sum_b U_b C(k - b' - b)}{\varepsilon - \hbar^2 (k - b')^2 / (2m_0)}. \quad (9.54)$$

Условие (9.53) при строгом выполнении первого из равенств эквивалентно соотношению:

$$|k| = |k - b|. \quad (9.55)$$

Геометрически это означает, что конец вектора k лежит на перпендикуляре к вектору b , проходящем через его середину, т.е. соответствует границе зоны Бриллюэна. На рис. 9.3 изображено не что иное, как построение Эвальда для дифракции рентгеновских лучей (см. гл. 2), которое оказывается справедливым и для электронов с длинами волны де Бройля, соответствующими границе первой

зоны Бриллюэна. Тем самым условие (9.55) означает брэгговскую дифракцию электронов на кристаллической решетке.

Таким образом, *валентные электроны в кристалле испытывают дифракцию на кристаллической решетке*, как электроны и рентгеновские кванты, падающие на кристалл извне. Следовательно, для состояний с волновым вектором вблизи границы зоны Бриллюэна при вычислении волновой функции и энергии электрона в кристалле мы можем оставить только два больших коэффициента, соответствующих особенностям (обращению в бесконечность) соотношений (9.52) и (9.54), полагая остальные равными нулю.

Сначала рассмотрим случай, когда конец вектора k лежит точно на границе зоны Бриллюэна, т.е. пусть выполняется

$$k^2 = \left(\frac{1}{2}b_0\right)^2; \quad (k - b_0)^2 = \left(\frac{1}{2}b_0 - b_0\right)^2 = \left(\frac{1}{2}b_0\right)^2. \quad (9.56)$$

Кинетические энергии компонент волн с множителями $\exp(ikx)$ и $\exp(i(k - b_0)x)$ одинаковы:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0}(k - b_0)^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{1}{2}b_0\right)^2. \quad (9.57)$$

В результате из бесконечной системы уравнений (9.47) остаются два уравнения для коэффициентов $C((1/2)b_0)$ и $C((-1/2)b_0)$:

$$\begin{cases} (\lambda_1 - \varepsilon)C\left(\frac{1}{2}b_0\right) - U_1C\left(-\frac{1}{2}b_0\right) = 0, \\ (\lambda_{-1} - \varepsilon)C\left(-\frac{1}{2}b_0\right) - U_1C\left(\frac{1}{2}b_0\right) = 0, \end{cases} \quad (9.58)$$

где $\lambda_1 = \lambda_{-1} = (\hbar^2/2m_0)(b_0/2)^2$; $U_1 = U_{b_0} = U_{-b_0}$.

Система (9.58) имеет нетривиальное решение, когда энергия ε удовлетворяет уравнению

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - \varepsilon & U_1 \\ U_1 & \lambda_1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (9.59)$$

Из (9.59) имеем:

$$\varepsilon_{1,2} = \lambda_1 \pm U_1 = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{1}{2}b_0\right)^2 \pm U_1. \quad (9.60)$$

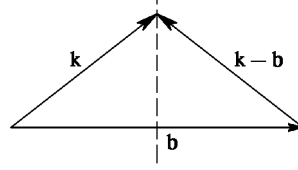


Рис. 9.3. Построение Эвальда для валентных электронов

Итак, видно, что на границе зоны Бриллюэна для энергии электрона имеется два решения:

1) значение энергии ниже, чем значение энергии свободного электрона:

$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{2}b_0 \right)^2 - U_1 = \varepsilon_{\text{св}} - U_1; \quad (9.61)$$

2) значение энергии, которое выше энергии свободного электрона:

$$\varepsilon_2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{2}b_0 \right)^2 + U_1 = \varepsilon_{\text{св}} + U_1. \quad (9.62)$$

В промежутке от ε_1 до ε_2 существует область запрещенных значений.

Найдем волновые функции в точке $k = (1/2)b_0$. Из (9.44), (9.58) и (9.9) при $U_1 < 0$ получаем:

$$C\left(\frac{1}{2}b_0\right) = C\left(-\frac{1}{2}b_0\right) = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$\psi^- = \frac{\exp((1/2)ib_0x) + \exp((-1/2)ib_0x)}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} \cos\left(\frac{1}{2}b_0x\right), \quad (9.63)$$

$$\psi^+ = i\sqrt{2} \sin\left(\frac{1}{2}b_0x\right). \quad (9.64)$$

Отсюда видно, что $|\psi^-|^2$ максимальна вблизи $x = 0$ и всюду вблизи узлов решетки. Отрицательность U_1 соответствует потенциалу притяжения для электрона, и волновая функция ψ^- описывает состояние, в котором электроны сконцентрированы вблизи узла, причем их энергия ниже, чем энергия свободного электрона. Напротив, для состояния с волновой функцией ψ^+ энергия увеличена по сравнению с энергией свободного электрона, так как в этом случае плотность электронов больше в межузельных областях.

Рассмотрим теперь случай, когда волновой вектор близок к границе зоны Бриллюэна. Опять ограничимся двухкомпонентным приближением, в котором волновая функция имеет вид

$$\psi(x) = C(k) \exp(ikx) + C\left(k - \frac{1}{2}b_0\right) \exp\left(i\left(k - \frac{1}{2}b_0\right)x\right). \quad (9.65)$$

Для отыскания энергии нужно решить систему уравнений

$$\begin{cases} (\lambda_k - \varepsilon)C(k) - U_1 C\left(k - \frac{1}{2}b_0\right) = 0, \\ (\lambda_{k-b_0/2} - \varepsilon)C\left(k - \frac{1}{2}b_0\right) + U_1 C(k) = 0. \end{cases} \quad (9.66)$$

Система уравнений относительно $C(k)$ и $C(k - b_0/2)$ имеет нетривиальное решение при условии

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \varepsilon & U_1 \\ U_1 & \lambda_{k-b_0/2} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (9.67)$$

Корни квадратного уравнения (9.67) имеют значения

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{2}(\lambda_{k-b_0/2} + \lambda_k) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\lambda_{k-b_0/2} + \lambda_k)^2 + U_1^2}. \quad (9.68)$$

Каждый из корней описывает зону энергий. Качественная зависимость $\varepsilon(k)$ показана на рис. 9.4. При k , очень близких к гра-

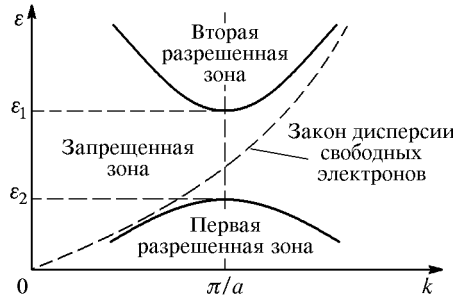


Рис. 9.4. Зависимость энергии электрона от волнового вектора в слабом периодическом потенциале

нице зоны Бриллюэна, выполняется: $k \approx b_0/2$. Тогда для упрощения вида решения (9.68) можно использовать разложение по малому параметру

$$\delta = \frac{1}{2}b_0 - k. \quad (9.69)$$

В области значений энергий $\hbar^2\delta^2/(2m_0) \ll U_1$ имеем для ветвей дисперсионных зависимостей во второй и в первой разрешен-

ной энергетических зонах, соответственно:

$$\varepsilon_1(k) = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{2} b_0 \right) + U_1 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(1 + \frac{2\lambda_1}{U_1} \right) \left(\frac{b_0}{2} - k \right)^2, \quad (9.70a)$$

$$\varepsilon_2(k) = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{2} b_0 \right) - U_1 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(1 - \frac{2\lambda_1}{U_1} \right) \left(\frac{b_0}{2} - k \right)^2, \quad (9.70b)$$

где $\lambda_1 = (\hbar^2/2m_0)(b_0/2)^2$.

9.4. Модель сильно связанных электронов

Рассмотрим модель сильно связанных с ионами электронов (валентных электронов), применимую для случая, когда расстояния между соседними атомами велики по сравнению с их размерами. Пусть «кристалл» представляет собой бесконечную цепочку одинаковых, одновалентных, периодически расположенных атомов. Обозначим через $\varphi_g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g)$ волновую функцию валентного электрона, где g — номер атома в цепочке, $\mathbf{r}$ и $\mathbf{R}_g$ — радиус-векторы электрона и g -го атомного остова. Подставляя эту волновую функцию в уравнение Шредингера (9.7), получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \varphi_g + U_g(\mathbf{r}) \varphi_g = \varepsilon_a \varphi_g, \quad (9.71)$$

где $U_g(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия взаимодействия электрона с g -м атомом, ε_a — собственное значение энергии, соответствующее функции φ_g , т.е. это дискретный энергетический уровень валентного электрона в данном атоме. Пусть φ_g описывает s -состояние. Тогда уровень ε_a вырожден двукратно только по спину.

В силу предположения об идентичности атомов цепочки функции φ_g с различными номерами отличаются друг от друга только тем, что они центрированы относительно различных атомов, однако уровни энергии, которые им соответствуют, должны быть одинаковыми.

Вблизи g -го атомного остова валентный электрон движется в основном так же, как и в изолированном атоме. При постепенном сближении атомов валентный электрон начинает взаимодействовать с другими ионными остовами, в результате чего модифицируется его волновая функция. Поэтому будем искать решения уравнения Шредингера для электрона в кристалле в виде линейной комбинации атомных волновых функций валентных электронов:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_g a_g \varphi_g. \quad (9.72)$$

Подставляя решение (9.72) в уравнение (9.5), получим:

$$\sum_{g=-\infty}^{\infty} a_g \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \varphi_g + (U - U_g) \varphi_g + U_g \varphi_g - \varepsilon \varphi_g \right) = 0. \quad (9.73)$$

Используя уравнение (9.71), выражение (9.73) представим так:

$$\sum_{g=-\infty}^{\infty} a_g ((\varepsilon_a - \varepsilon) \varphi_g + (U - U_g) \varphi_g) = 0. \quad (9.74)$$

Помножим (9.74) на комплексно сопряженную волновую функцию электрона в изолированном атоме g' и проинтегрируем по координатам электрона $\mathbf{r}$. Обозначим возникающие интегралы так:

$$\int \varphi_{g'}^* \varphi_g d\mathbf{r} = S_{g'g} \quad (9.75)$$

— *интеграл перекрытия*, который является мерой перекрытия волновых функций различных атомов по мере их сближения;

$$\int \varphi_{g'}^* (U - U_g) \varphi_g d\mathbf{r} = U_{g'g} \quad (9.76)$$

— *интеграл переноса*, который показывает степень опосредованного взаимодействия электронных волновых функций, центрированных на различных атомах, и возникающего вследствие взаимодействия электронов с кристаллической решеткой.

Волновые функции электронов в атоме ортонормированы:

$$S_{gg} = \int \varphi_g^* \varphi_g d\mathbf{r} = 1. \quad (9.77)$$

При $g' \neq g$ $S_{g'g} \neq 0$, но малы по сравнению с единицей, поскольку мы предполагали, что атомы в цепочке находятся на сравнительно больших расстояниях, и степень перекрытия волновых функций невелика.

Так как все атомы в цепочке одинаковы, интегралы $S_{g'g}$ и $U_{g'g}$ не могут зависеть от того, где именно расположены атомы g' и g , существенно только расстояние между ними. Следовательно, можно записать:

$$S_{g'g} = S(|g' - g|), \quad U_{g'g} = U(|g' - g|). \quad (9.78)$$

Равенства (9.78) представляют собой выражение идентичности всех атомов в решетке и постоянства расстояний между ними и являются следствием трансляционной инвариантности рассматриваемой задачи.

В силу того, что вид волновой функции (9.72) должен соответствовать теореме Блоха (9.19), предположим, что коэффициенты a_g имеют вид

$$a_g = \exp(i\xi g), \quad (9.79)$$

где параметр ξ будет определен ниже. Подставляя (9.79) в уравнение (9.74) и принимая во внимание (9.78), получим

$$\sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(i\xi g) ((\varepsilon_a - \varepsilon)S(|g' - g|) + U(|g' - g|)) = 0. \quad (9.80)$$

Сделаем в (9.80) замену переменной $g' - g = g''$. Сокращая на величину $\exp(i\xi g')$, имеем

$$\sum_{g''=-\infty}^{\infty} \exp(-i\xi g'') ((\varepsilon_a - \varepsilon)S(|g''|) + U(|g''|)) = 0. \quad (9.81)$$

Выражение (9.81) — это условие для определения собственных значений энергии. Заменяя в (9.81) индекс суммирования g'' на g , получим

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \frac{\sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(-i\xi g)U(|g|)}{\sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(-i\xi g)S(|g|)}. \quad (9.82)$$

Выделим из сумм в (9.82) члены с $g = 0$:

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \frac{U(0) + 2 \sum_{g=1}^{\infty} U(g) \cos \xi g}{1 + 2 \sum_{g=1}^{\infty} S(g) \cos \xi g}. \quad (9.83)$$

Параметр ξ представляет собой одномерный аналог квазиволнового вектора. Действительно, из соотношений (9.72) и (9.79) следует

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(i\xi g) \varphi_g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g). \quad (9.84)$$

Введем векторы $\mathbf{k} = (\xi/d, 0, 0)$ и $\mathbf{R}_g = (dg, 0, 0)$. Тогда (9.84) можно переписать так:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(i(\mathbf{k}, \mathbf{R}_g)) \varphi_g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (9.85)$$

где введено обозначение для функции с периодом d :

$$U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(i(\mathbf{k}, \mathbf{R}_g - \mathbf{r})) \varphi_g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g). \quad (9.86)$$

Выражение (9.85) для волновой функции имеет вид функции Блоха.

Распространение данного подхода на случай трехмерного кристалла возможно, если провести замену: $g \rightarrow \mathbf{g}$ (вектор, компоненты которого — целые числа), $\xi \rightarrow \boldsymbol{\xi}$. Последний из вновь введенных векторов связан с квазиволновым вектором соотношениями

$$\xi_1 = a_1 k_1, \quad \xi_2 = a_2 k_2, \quad \xi_3 = a_3 k_3. \quad (9.87)$$

Тогда выражение (9.83) для трехмерного случая будет иметь вид

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \frac{U(0) + 2 \sum_{\mathbf{g}=1}^{\infty} U(\mathbf{g}) \cos \boldsymbol{\xi} \mathbf{g}}{1 + 2 \sum_{\mathbf{g}=1}^{\infty} S(\mathbf{g}) \cos \boldsymbol{\xi} \mathbf{g}}. \quad (9.88)$$

Интегралы $U(\mathbf{g})$ и $S(\mathbf{g})$ быстро убывают с расстоянием $\mathbf{g}$ между взаимодействующими атомами. Поэтому в суммах в (9.88) можно оставить только первые члены рядов:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_a + \frac{U(0) + 2 \sum_{\mathbf{g}=1}^{\infty} U(\mathbf{g}) \cos \boldsymbol{\xi} \mathbf{g}}{1 + 2 \sum_{\mathbf{g}=1}^{\infty} S(\mathbf{g}) \cos \boldsymbol{\xi} \mathbf{g}} \approx \varepsilon_a + \frac{U(0) + 2U(1) \cos \xi}{1 + 2S(1) \cos \xi} \approx \\ &\approx \varepsilon_a + (U(0) + 2U(1) \cos \xi)(1 - 2S(1) \cos \xi) = \\ &= \varepsilon_a + U(0) + 2U(1) \cos \xi - 2U(0)S(1) \cos \xi - 4U(1)S(1) \cos^2 \xi \approx \\ &\approx \varepsilon_a + U(0) + 2(U(1) - U(0)S(1)) \cos \xi. \quad (9.89) \end{aligned}$$

Интегралы $U(\mathbf{g})$ и $S(\mathbf{g})$ в (9.89) можно вычислить, зная явный вид волновых функций изолированных атомов. Другой путь — рассматривать их как параметры задачи, подлежащие определению из эксперимента. При этом недостатки расчета исчезают, но теряется возможность непосредственного определения структуры энергетических зон исходя из химических свойств атомов.

Соотношение (9.89) показывает, как влияет поле кристаллической решетки на энергетический спектр электронов.

1. Атомный энергетический уровень ε_a сдвигается на постоянную, не зависящую от ξ , величину

$$U(0) = \int_V \varphi_g^*(\mathbf{r})(U - U_g)\varphi_g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (9.90)$$

равную средней энергии электрона, локализованного на каком-либо g -м атоме, в поле остальных атомов.

2. Дискретный атомный уровень ε_a «размывается» в энергетическую зону: при изменении параметра $-\pi \leq \xi \leq \pi$ последнее слагаемое в правой части (9.89) непрерывно изменяется от $-2|U(1) - U(0)S(1)|$ до $+2|U(1) - U(0)S(1)|$. Все значения энергии в этом интервале могут быть заняты электронами. Ширина этого интервала (ширина *разрешенной зоны*) составляет величину

$$\Delta\varepsilon = 4|U(1) - U(0)S(1)| \quad (9.91)$$

и определяется степенью перекрытия волновых функций атомов φ_g и $\varphi_{g\pm 1}$. С уменьшением перекрытия (с увеличением межатомного расстояния) ширина зоны быстро стремится к нулю — зона «стягивается» в дискретный уровень.

Рассмотрим важный случай значений квазиволнового вектора, лежащих вблизи центра зоны Бриллюэна: $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ($\xi \rightarrow 0$). Для анализа используем разложение в ряд: $\cos \xi \approx 1 - \xi^2/2$. Подстановка этого выражения в (9.89) приводит к соотношению для энергии

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + |U(1) - U(0)S(1)|k^2d^2, \quad (9.92)$$

где ε_0 — минимальное значение энергии:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_a + U(0) + 2(U(1) - U(0)S(1)). \quad (9.93)$$

В (9.92) значения квазиволнового вектора отсчитываются от минимального значения энергии (9.93). Соотношение (9.92) также может быть записано в виде

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (9.94)$$

где введено обозначение

$$m = \frac{\hbar^2}{2d^2|U(1) - U(0)S(1)|} \quad (9.95)$$

— *эффективная масса* электрона в кристалле. Следует отметить, что она уменьшается при увеличении ширины разрешенной зоны. Знак разности $U(1) - U(0)S(1)$ определяет, лежит ли минимум энергии (дно зоны) в точке $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ($\xi \rightarrow 0$) в центре зоны Бриллюэна, или на границе зоны Бриллюэна при $\xi = \pi$.

Аналогичное выражению (9.94) соотношение может быть получено на границе зоны Бриллюэна при $\xi = \pi$, однако эффективная масса в этом случае отрицательна:

$$\varepsilon = \text{const} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m'}, \quad m' < 0. \quad (9.96)$$

В (9.96) значения квазиволнового вектора отсчитываются от максимального значения энергии (потолка зоны). Разность постоянных уровней энергии между (9.96) и (9.94) равна ширине разрешенной зоны. Энергетические состояния частиц с отрицательной эффективной массой оказываются сконцентрированными в окрестности границы зоны Бриллюэна. Такие частицы получили название *дырок*.

Выражения (9.94) и (9.96) по форме совпадают с формулой для энергии свободных электронов. Это важное обстоятельство указывает на то, что *поведение зонных электронов с малыми значениями квазиволновых векторов (дырок с квазиволновыми векторами, соответствующими границе зоны Бриллюэна) должно быть подобным поведению свободных электронов*. Значения эффективной массы для электронов и дырок, как правило, различны, хотя из приведенной упрощенной теории этого и не следует.

Зависимость энергии зонного электрона от квазиволнового вектора (закон дисперсии электронов в твердом теле), соответствующая соотношению (9.89), показана на рис. 9.5.

Из рис. 9.5 следует, что, в отличие от свободных электронов, энергия зонных электронов в твердом теле может меняться только

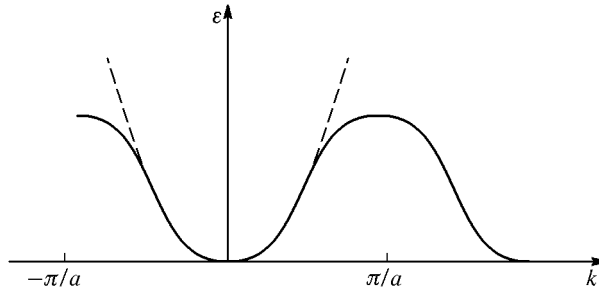


Рис. 9.5. Разрешенная энергетическая зона в модели сильно связанных электронов. Штриховой линией показан закон дисперсии свободных электронов

в ограниченном интервале ширины разрешенной зоны при любых значениях квазиволнового вектора. Вследствие периодичности картины достаточно рассматривать изменения энергии в пределах первой зоны Бриллюэна.

Энергетические зоны в кристаллах возникают в результате «размытия» дискретных уровней энергии электронов в атомах, обусловленного взаимодействием электронов с соседними (и более дале-

кими) атомами решетки за счет перекрытия волновых функций. Согласно принципу Паули, два электрона не могут находиться в одинаковых квантовых состояниях, в результате чего при объединении атомов в кристалле и при их сближении должно произойти снятие вырождения по энергиям — электроны, первоначально занимавшие в одинаковых атомах одинаковые квантовые состояния, обязаны занять новые энергетические уровни. Поскольку в кристалле содержится большое количество электронов, возникает энергетический спектр разрешенных электронных состояний — *разрешенная зона*. Вспоминая, что мы имели дело с валентными электронами атомов в цепочке в s -состоянии, получим одну энергетическую зону ($1S$ -зона), в которой расположены все электронные состояния. Если в атомах существуют электроны в других электронных состояниях, можно ожидать появления, помимо $1S$ -зоны, еще одной $2S$ -зоны, трех $2P$ -зон, одной $3S$ -зоны, трех $3P$ -зон, пяти $3D$ -зон и т. д. Ширина энергетических зон, произошедших из различных энергетических уровней, также различна: наименее уширены энергетические зоны глубоко лежащих уровней, соответствующих внутренним электронным оболочкам атомов, поскольку внутрикристаллический потенциал действует на них относительно слабо (рис. 9.6). Поскольку энергетические s , p , d , ... уровни в

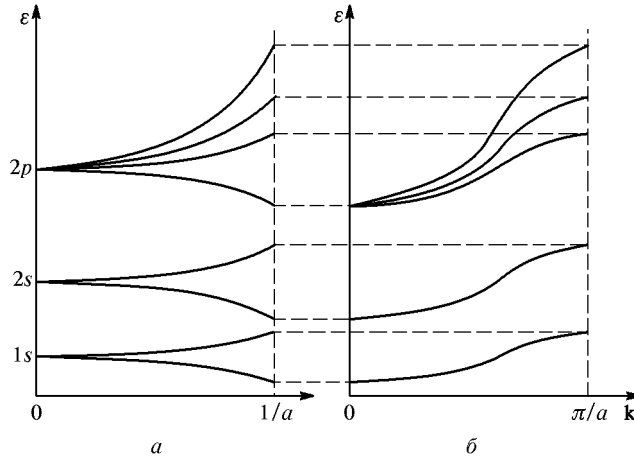


Рис. 9.6. Образование энергетических зон при сближении атомов

атоме разделены, между соответствующими энергетическими зонами в кристалле могут возникать промежутки, в которых нет разрешенных энергетических состояний для электронов (*запрещенные зоны*). В кристаллах, состоящих из многоэлектронных атомов и содержащих различные с химической точки зрения атомы, зоны могут также смыкаться и перекрываться, что обуславливает особенности электронных свойств таких веществ.

Если твердое тело состоит из N одновалентных атомов с электронами в s -состоянии, то в результате образуется одна энергетическая S -зона, в которой являются разрешенными $2N$ состояний. Действительно, благодаря спиновому вырождению одну и ту же энергию могут иметь два электрона с противоположно ориентированными спинами. Следовательно, в этом случае разрешенные состояния в энергетической зоне оказываются заполненными только наполовину.

Рассматривая как пример твердое тело из N атомов с электронами в $1s^2 2s^2 2p^6$ -состояниях, можно сделать заключение о том, что в результате образуются одна $1S$ -зона, одна $2S$ -зона, три $2P$ -зоны, в каждой из которых являются разрешенными по $2N$ электронных состояний. В данном случае все электронные состояния во всех зонах оказываются занятыми.

Рассмотрим, например, электронное строение металлического натрия, электронный терм атома которого имеет вид: $[1s^2 2s^2 2p^6]3s$. Десять внутренних электронов создают в атоме Na замкнутую оболочку, в твердом теле эти электроны полностью заполняют первые 5 очень узких энергетических зон. Единственный внешний электрон, приходящийся на атом, обеспечивает заполнение следующей зоны только наполовину.

Интересен случай образования энергетической зонной картины в кристаллах алмаза, кремния и германия, обладающих сходным строением валентной оболочки (пример по образованию зонной структуры кристалла алмаза показан на рис. 9.7). Валентные

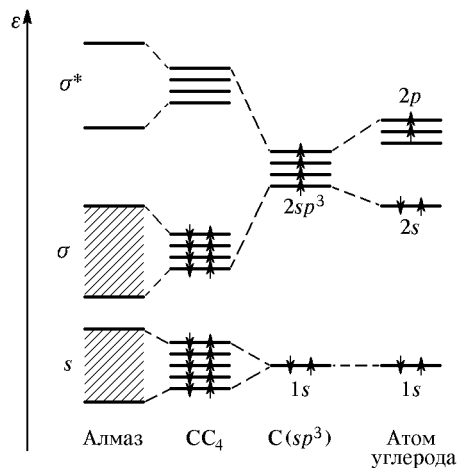


Рис. 9.7. Образование зонной структуры алмаза

оболочки свободных атомов этих элементов обладают электронной конфигурацией $s^2 p^2$ (есть 4 валентных электрона — по два в s - и

p -состояниях). Разности энергий s - и p -уровней невелики, поэтому при образовании кристалла происходит их гибридизация, и атомы вступают в ковалентную связь, находясь не в основном, а в возбужденном состоянии, в котором один из s -электронов переходит в группу p . Например, для углерода промежуточное возбужденное состояние может быть описано электронным термом: $[\text{He}]2s^12p^3$. Поэтому указанные четыре s - и p -электрона оказываются на незаполненных уровнях и являются валентными электронами, способными образовывать «гибридную sp^3 -связь». В силу анизотропии направленности волновых функций электронов sp^3 -связь способствует образованию тетраэдрической атомной структуры, в частности, из углерода образуется тетраэдр CC_4 и затем — монокристалл алмаза, представляющий собой гигантскую ковалентную молекулу. Обращая внимание на характер заполнения зон, мы видим, что одна из верхних полностью заполненных зон отделена от пустой зоны значительным энергетическим интервалом, который является запрещенной зоной. Следует отметить, что указанная на рис. 9.7 картина заполнения зон действительна только при температуре абсолютного нуля.

С точки зрения зонной теории отсутствие металлической проводимости означает лишь, что нет частично заполненных зон, т.е. в диэлектриках или полупроводниках (при $T = 0$) каждая зона либо полностью заполнена, либо полностью пуста. Действительно, рассматривая твердое тело с нечетным числом валентных электронов в атоме (например, металлический натрий), мы ви-

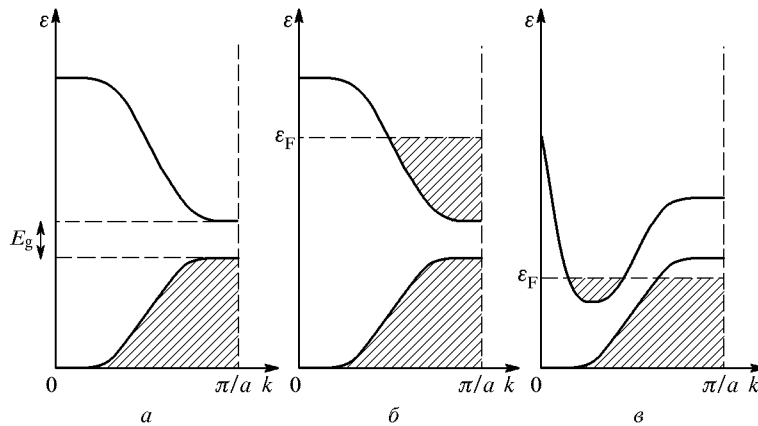


Рис. 9.8. Зонная структура для: a — диэлектрика или полупроводника; b — металла; c — металла с перекрытием зон, полуметалла. Заштрихованы области занятых электронных состояний

дим (рис. 9.8), что даже малое внешнее воздействие на электрон может перевести его в новое квантовое состояние. Такие элек-

троны легко подвижны и составляют электронный газ, перемещение которого под действием электрического поля приводит к возникновению электрического тока. Следовательно, нечетное число валентных электронов в атоме должно приводить к образованию веществ с металлической проводимостью. Напротив, четное число валентных электронов должно обуславливать в таких веществах свойства диэлектриков или полупроводников. Этому правилу хорошо подчиняются элементы I, III, V и VII групп Периодической системы: они, как правило, проводники в твердом состоянии при нормальных условиях. Неметаллами (диэлектриками или полупроводниками) являются элементы IVa-подгруппы (за исключением свинца), VIa-подгруппы и VIII группы.

В двухвалентных металлах (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), принадлежащих II группе, картина более сложная. В простой модели эти вещества должны быть диэлектриками, однако они проводят ток, хотя их сопротивление значительно больше, чем у одновалентных металлов. Расчеты зонной структуры для этих металлов показали, что в них существует перекрытие различных энергетических зон, схематически показанное на рис. 9.86. При этом оказывается не полностью заполненной нижняя зона и частично заполняется следующая за ней по энергии зона. Если перекрытие зон мало, говорят о случае полуметалла.

Задачи

9.1. Определить значения волнового вектора $\mathbf{k}$ для гранецентрированной кубической решетки, полагая, что волновая функция имеет вид $u(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$.

9.2. Для случая двумерной квадратной решетки построить поверхность Ферми для атомов с одним, двумя, тремя и четырьмя валентными электронами. Изобразить данные поверхности в первой зоне Бриллюэна.

9.3. Показать, что для случая одномерной решетки существование энергетических разрывов на границе зоны Бриллюэна эквивалентно условию брэгговского отражения электронных волн, а волновые функции свободного электрона вырождены.

9.4. Полагая потенциал одномерной решетки эквивалентным изображенному на рис. 9.1, определить значения энергии для верхнего края первой зоны и нижнего края второй зоны на границе зон, если $U_0 = 0,5$; $q = 3$; $a = 5$.

9.5. Показать, что в случае, когда движение электрона в кристалле можно рассматривать как распространение плоской волны, квант $\hbar\mathbf{k}$ соответствует импульсу. Определить выражение для эффективной массы электрона.

9.6. Для приближения сильной связи найти собственные значения энергии нижнего края зоны для случая одномерной решетки с периодом π , потенциал которой имеет вид $U(x) = -2 - \cos x$.

Глава 10

СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Совершенные кристаллы полупроводников при абсолютном нуле являются диэлектриками. Характерные для полупроводников свойства проявляются при конечных температурах, при наличии примесей, при отклонениях состава вещества от стехиометрии. Проводимость полупроводников занимает промежуточное значение между типичными диэлектриками и металлами:

- диэлектрики — $\sigma \sim 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
- полупроводники — $\sigma \sim (10^{-4} - 10^5) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
- металлы — $\sigma \sim (10^6 - 10^8) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Важным отличием полупроводников от металлов является характер температурной зависимости проводимости: если для типичных металлов проводимость обратно пропорциональна температуре (при не слишком низких значениях температуры), то у беспримесных полупроводников проводимость растет с ростом температуры по экспоненциальному закону.

Полупроводниками являются элементы IVa-подгруппы Периодической системы — алмаз, кремний, германий, серое олово; многие оксиды, например Fe_2O_3 , Cu_2O ; соединения $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (GaAs , InSb , ...), $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ (CdS , ZnS , ...), $A^{\text{IV}}B^{\text{IV}}$ (карбид кремния SiC); селен Se и другие.

Специфические полупроводниковые эффекты применяются в разнообразных приборах и устройствах, таких, как:

- полупроводниковые термоэлектрогенераторы;
- полупроводниковые диоды для выпрямления переменного тока и детектирования модулированных колебаний;
- туннельные диоды для генерации сверхвысокочастотных электромагнитных волн;
- свето- и фотодиоды, фотоэлементы, солнечные батареи;
- термисторы и тензорезисторы (их сопротивления известным образом зависят от температуры или механического давления);
- варикапы (конденсаторы с изменяемой электрической емкостью);
- биполярные и полевые транзисторы, микросхемы различного назначения на их основе;

- запоминающие устройства (оперативная память ЭВМ);
- приборы с зарядовой связью, применяемые, например, для создания миниатюрных видеокамер;
- высокотемпературные полупроводниковые нагревательные элементы.

10.1. Эффект собственной проводимости и ширина запрещенной зоны

Беспримесные кристаллы полупроводников и многие диэлектрики обнаруживают при повышенных температурах проводимость, экспоненциально возрастающую с ростом температуры. Это обстоятельство связано с термической активацией электронов и их перебросом из зоны с занятыми состояниями (*валентной зоны*) в зону, первоначально свободную от электронов, которую называют *зоной проводимости* (рис. 10.1). Вероятность переброса, не равная нулю, но малая при относительно низких температурах, резко возрастает, когда выполняется неравенство:

$$k_B T \geq E_g, \quad (10.1)$$

где E_g — энергетический интервал, разделяющий зоны разрешенных состояний — *ширина запрещенной зоны*. Чем меньше ширина запрещенной зоны, тем большее количество электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости при данной температуре.

Переход электронов внутри зоны валентных уровней из одного состояния в другое носит «эстафетный» характер: электрон, пе-

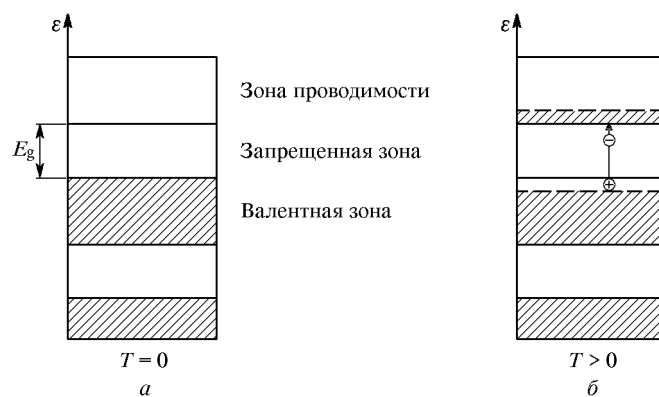


Рис. 10.1. Энергетические зоны в полупроводнике

реходя на свободный энергетический уровень, остается на нем, а освобожденный уровень заполняется другим электроном, который освобождает свой уровень для последующего электрона. При таком

способе перехода освобождающиеся состояния ведут себя подобно частицам с положительным электрическим зарядом, которые перемещаются в направлении, противоположном движению электронов при действии электрического поля. В упрощенном представлении такие квазичастицы, называемые *дырками* (hole), рассматриваются как частицы с массами, равными массе электрона. При возбуждении одного электрона в *собственном* (беспримесном) *полупроводнике* в кристалле одновременно появляется пара носителей заряда: электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне (рис. 10.1б). Перенос заряда осуществляется как электронами, так и дырками.

Полупроводники IVa-подгруппы таблицы Менделеева имеют сходную кристаллическую структуру — решетку алмазного типа. Наиболее известными полупроводниковыми материалами являются германий и кремний (в последние годы удалось путем ле-

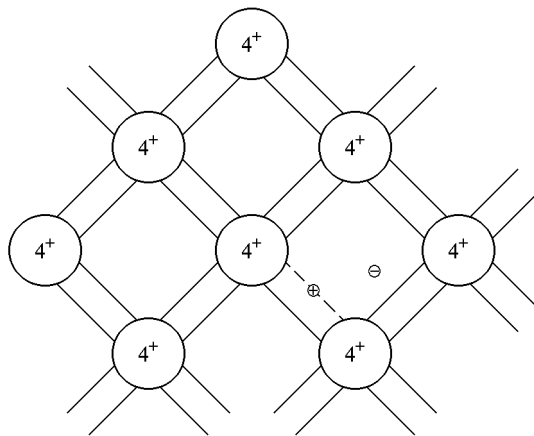


Рис. 10.2. Схема валентных связей в кристаллах со структурой типа алмаза

гирования получить и примесные полупроводниковые кристаллы алмаза). В германии или кремнии — четырехвалентных элементах — появление электрона проводимости удобно рассмотреть в двумерной схеме ковалентных связей, изображенной на рис. 10.2 (не путать с реальной трехмерной кристаллической структурой).

При тех или иных воздействиях (ионизирующие излучения, освещение, термическая активация) происходит разрыв какой-либо из ковалентных связей, в результате чего электрон становится способным свободно перемещаться по кристаллу (в энергетическом смысле этот электрон оказывается в зоне проводимости).

На месте атома с одним недостающим электроном появляется эффективный положительный заряд — нелокализованная дырка. Это состояние может быть занято валентным электроном из сосед-

него атома, тем самым происходит перемещение дырки от атома к атому.

Проводимость, обусловленную наличием дырок, называют *дырочной*, в отличие от электронной, вызванной движением электронов. В идеальном нелегированном (собственном) полупроводнике число электронов в зоне проводимости в точности равно числу дырок в валентной зоне.

Электроны, попавшие в зону проводимости, могут снова стать валентными — перейти в валентную зону, поскольку в ней имеется некоторое число вакантных состояний. В результате происходит акт аннигиляции (рекомбинации) электрона и дырки. Однако при данной температуре образуются и новые электронно-дырочные пары, благодаря чему устанавливается динамическое равновесное состояние: среднее число электронов проводимости равно среднему числу дырок.

10.2. Невырожденный электронный газ в полупроводниках

Состояние электронного газа в полупроводниках и металлах существенно различно. Прежде всего, для большинства полупроводников при любых температурах реализуется ситуация, когда *электронный газ невырожден*. Такое условие выполняется, когда концентрация электронов в зоне проводимости мала. Эта возможность существует в полупроводниках практически во всем возможном диапазоне концентраций носителей — от минимальной в собственном полупроводнике (при конечных температурах) до максимально возможной (10^{24} м^{-3}) в сильно легированном примесном полупроводнике (табл. 8.3). Действительно, в этом случае температура вырождения очень мала, и при нормальных температурах и стандартных концентрациях электронов (дырок) (10^{20} м^{-3}) мы сталкиваемся с ситуацией существования невырожденного электронного газа (исключение — существование вырождения электронного газа в полупроводнике — составляет случай сильно легированного полупроводника при низких температурах). Очевидно, что в этом случае будут существовать электроны, энергия которых должна быть значительно больше уровня Ферми. Тем самым условие невырожденного электронного газа в полупроводнике при конечных температурах может быть записано так:

$$\varepsilon - \mu \gg k_B T. \quad (10.2)$$

Подстановка условия (10.2) в функцию распределения Ферми–Дирака (8.78) приводит к тому, что экспонента в знаменателе оказывается много больше единицы, благодаря чему выполняется:

$$f(\varepsilon) = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right). \quad (10.3)$$

Соотношение (10.3) имеет вид классического статистического распределения Максвелла–Больцмана (рис. 10.3). Следовательно, невырожденный электронный газ в полупроводниках может быть

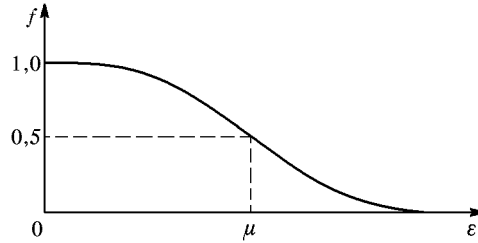


Рис. 10.3. Функция распределения для невырожденного полупроводника

охарактеризован в тех же терминах, что и обычный газ. *Полупроводник*, для которого выполняется соотношение (10.3), называют *невырожденным*.

Отметим важное обстоятельство, связанное с терминологией, принятой в теории металлов и в физике полупроводников. В металлах величина энергии Ферми зависит только от концентрации электронов и соответствует максимально возможной энергии занятого электронного состояния (при $T = 0$ энергия Ферми и химический потенциал совпадают). При конечных температурах химический потенциал зависит от температуры (соотношение (8.128)), однако, поскольку электронный газ в металлах вырожденный, его концентрация фактически не зависит от температуры, что и предопределяет соответствие: химический потенциал примерно равен энергии Ферми (гл. 8). Напротив, в полупроводниках электроны проводимости появляются только при конечных температурах, что отвечает возбужденному состоянию. В результате концентрация носителей заряда сильно зависит от температуры, вследствие чего химический потенциал, который в физике полупроводников обычно также называют *уровнем Ферми*, есть функция концентрации и температуры. Так, для собственных полупроводников уровень Ферми μ находится в запрещенной зоне.

10.3. Концентрация электронов (дырок) в зоне проводимости (валентной зоне). Закон действующих масс

Рассчитаем концентрацию электронов в зоне проводимости полупроводника при конечных температурах. Для этого воспользуемся представлением электронного газа в модели сильной связи, справедливым в окрестности центра зоны Бриллюэна. Поскольку рассматриваются электроны в зоне проводимости, отсчет энергии должен осуществляться от дна зоны проводимости ε_c (индекс «с»

от англ. *conductivity* — проводимость):

$$\varepsilon = \varepsilon_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_c + \frac{p^2}{2m}. \quad (10.4)$$

Здесь m — эффективная масса электронов в твердом теле. Из (10.4) получим

$$\begin{aligned} p &= \sqrt{2m(\varepsilon - \varepsilon_c)}, \\ dp &= \frac{1}{2}\sqrt{2m}(\varepsilon - \varepsilon_c)^{-1/2}d\varepsilon. \end{aligned} \quad (10.5)$$

Используя (10.5), аналогично § 8.8 получим

$$dN = D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} d\varepsilon. \quad (10.6)$$

Таким образом, для плотности электронных состояний свободных электронов из (10.6) следует

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c}. \quad (10.7)$$

Важное отличие (10.7) от плотности электронных состояний в металлах (8.101) состоит в том, что используется эффективная масса электронов. Принимая, что полупроводник — невырожденного типа, и для него справедливо распределение (10.3), и подставляя (10.3) и (10.7) в (8.98), для числа электронов на единицу объема (концентрации) электронов в зоне проводимости получим

$$\begin{aligned} n_e &= \frac{1}{V} \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \int_{\varepsilon_c}^\infty \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} d\varepsilon = \\ &= 2 \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T}\right) \int_0^\infty \exp(-x) x^{1/2} dx = \\ &= N_c \Phi_{1/2}\left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (10.8)$$

где введены обозначения $x = \varepsilon / (k_B T)$, *эффективная плотность состояний* электронов в зоне проводимости

$$N_c = 2 \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (10.9)$$

и один из семейства интегралов Ферми–Дирака

$$\Phi_{1/2} \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right) \int_0^\infty \exp(-x) x^{1/2} dx. \quad (10.10)$$

Верхний предел в интеграле принят равным бесконечности потому, что функция распределения (10.3) быстро спадает по мере увеличения энергии электронов $\varepsilon > \varepsilon_c$. Значение интеграла в (10.10) известно:

$$\int_0^\infty \exp(-x) x^{1/2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad (10.11)$$

тогда

$$\Phi_{1/2} \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right) = \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right). \quad (10.12)$$

Подстановка (10.12) в (10.8) приводит к окончательному соотношению для зависимости концентрации электронов в зоне проводимости невырожденного полупроводника от температуры:

$$n_e = N_c \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right) = 2 \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right). \quad (10.13)$$

С помощью формулы (10.13) можно определить положение уровня Ферми при данной температуре и концентрации электронов:

$$\mu = \varepsilon_c - k_B T \ln \left(\frac{N_c}{n_e} \right). \quad (10.14)$$

Из (10.14) следует вывод: чем больше концентрация электронов, тем уровень Ферми, оставаясь в запрещенной зоне, оказывается ближе к дну зоны проводимости.

Примем во внимание, что при термическом (или ином) переходе одного электрона в зону проводимости в собственном (беспримесном) полупроводнике одновременно появляется пара носителей заряда: электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне (см. рис. 10.1б). Благодаря этому обстоятельству концентрация

дырок в валентной зоне может быть подсчитана аналогично электронной концентрации в зоне проводимости.

Поскольку дырки рассматриваются в валентной зоне, отсчет энергии должен осуществляться от потолка валентной зоны ε_v . Если, в соответствии с моделью, описанной соотношениями (9.94)–(9.96), взять простой закон дисперсии для «свободных» дырок, действующий на границе зоны Бриллюэна — вблизи максимума энергии в разрешенной зоне (потолка валентной зоны), то можно записать

$$\varepsilon = \varepsilon_v + \frac{p^2}{2m_h}. \quad (10.15)$$

В (10.15) величина m_h — эффективная масса дырки в кристалле, в общем случае, существенно отличающаяся как от массы свободного электрона, так и от эффективной массы электрона в твердом теле. Функция плотности состояний дырок в валентной зоне вблизи ее потолка, аналогично (10.7) и с учетом (10.15), будет иметь вид

$$D_h(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_v - \varepsilon}. \quad (10.16)$$

Вероятность обнаружить дырку с данной энергией при определенной температуре может быть также определена с помощью функции типа распределения Ферми–Дирака, однако в данном случае нужно найти вероятность отсутствия электрона:

$$f_h(\varepsilon) = 1 - f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp((\mu - \varepsilon)/(k_B T))}. \quad (10.17)$$

Аналогично случаю невырожденного электронного газа, существует и газ невырожденных дырок, благодаря чему соотношение (10.17) приобретает вид

$$f_h(\varepsilon) \approx \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right). \quad (10.18)$$

Тогда, аналогично (10.13), для концентрации дырок n_p в валентной зоне имеем:

$$\begin{aligned} n_p &= \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} f_h(\varepsilon) D_h(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \left(\frac{m_h k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T}\right) = \\ &= N_v \exp\left(\frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (10.19)$$

Положение уровня Ферми аналогично (10.14) вычисляется при данной температуре и концентрации дырок с помощью

$$\mu = \varepsilon_v + k_B T \ln \left(\frac{N_v}{n_p} \right). \quad (10.20)$$

Для собственного полупроводника выполняется условие

$$n_p = n_e = n_i. \quad (10.21)$$

Перемножая соотношения (10.13) и (10.19), получим, что произведение не зависит от уровня Ферми:

$$\begin{aligned} n_e n_p = n_i^2 &= 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m m_h)^{3/2} \exp \left(\frac{\varepsilon_v - \varepsilon_c}{k_B T} \right) = \\ &= N_c N_v \exp \left(-\frac{E_g}{k_B T} \right), \end{aligned} \quad (10.22)$$

где $E_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v$ — ширина запрещенной зоны. Соотношение (10.22) носит наименование *закона действующих масс* и может служить для определения концентрации электронов (дырок) в собственном невырожденном полупроводнике при конечных температурах:

$$\begin{aligned} n_i &= 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m m_h)^{3/4} \exp \left(\frac{\varepsilon_v - \varepsilon_c}{2k_B T} \right) = \\ &= \sqrt{N_c N_v} \exp \left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right). \end{aligned} \quad (10.23)$$

Положение уровня Ферми в собственном полупроводнике можно также определить из соотношения (10.21) и формул (10.13) и (10.19):

$$N_c \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right) = N_v \exp \left(\frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T} \right). \quad (10.24)$$

Отсюда следует:

$$\mu = E_i - \frac{1}{2} k_B T \ln \left(\frac{N_c}{N_v} \right) = E_i - \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m}{m_h} \right), \quad (10.25)$$

где $E_i = (\varepsilon_c + \varepsilon_v)/2$ — положение центра запрещенной зоны. Очевидно, что уровень Ферми в точности совпадает с положением центра запрещенной зоны при абсолютном нуле и приближенно —

при $m \approx m_h$ для конечных температур (рис. 10.4). На рис. 10.4 учтено, что для большинства полупроводников ширина запрещенной зоны слабо зависит от температуры. Эта зависимость может быть аппроксимирована соотношением:

$$E_g = E_{g0} - \alpha T, \quad (10.26)$$

где α — некоторый коэффициент, зависящий от материала. Качественно объяснение этой зависимости можно дать, если учесть, что, благодаря анигармонизму колебаний решетки, помимо теплового расширения, возникает взаимодействие электронов с колебаниями решетки, благодаря чему валентные электроны приобретают дополнительную энергию, что и уменьшает ширину запрещенной зоны.

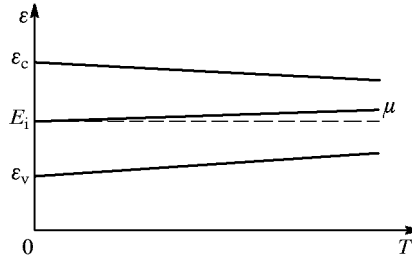


Рис. 10.4. Уровень Ферми в полупроводнике при $m < m_h$

10.4. Водородоподобная модель простых донорных и акцепторных центров

Существенным влиянием на электропроводность полупроводников обладают легирующие добавки. Растворение в германии или кремнии атомов пентавалентной примеси, например, фосфора P^{5+} , замещающего атомы основного вещества (твердый раствор замещения) приводит к тому, что четыре электрона этого атома вступают в ковалентную связь и являются структурообразующими (рис. 10.5). Особая роль пятого валентного электрона связана с тем, что он значительно более слабо связан с атомом, нежели электроны, участвующие в химической связи. Следовательно, энергия его отрыва (энергия ионизации примесного атома J_d) будет значительно меньше ширины запрещенной зоны — энергии переброса электронов, участвующих в химической связи, в зону проводимости.

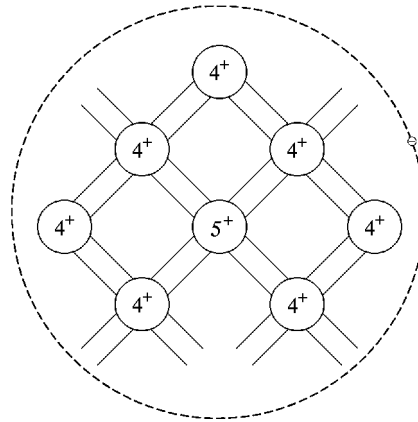


Рис. 10.5. Донорная пентавалентная примесь в кристаллах со структурой типа алмаза

Интересно, что, создавая первые сверхчистые материалы — полупроводники в конце 30-х годов, химики-технологи и металлурги еще не имели никакого представления об огромной степени влияния примесей на характер проводимости этих кристаллов, в результате чего, например, кристаллы германия получались, имея то электронную, то дырочную проводимости (естественно, что сами эти термины появились позднее). Одно из важных открытий в этой области было сделано способом, который применялся в XIX веке: ученый-металлург Дж. С. Скафф обнаружил, что некоторые слитки Ge, только что извлеченные из печи, пахнут фосфором! Сопоставление наличия данной примеси с типом проводимости (электронная) сразу позволило продвинуться в области физической химии данных веществ.

Поскольку обычно число примесных атомов сравнительно невелико по сравнению с атомами основного вещества, они оказываются на сравнительно больших расстояниях друг от друга, вследствие чего степень перекрытия их волновых функций практически равна нулю. Поэтому атомы примеси не могут образовать энергетическую зону, и их энергетическое состояние характеризуется изолированным энергетическим уровнем основного состояния пятого валентного электрона. Этот уровень находится в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости, поскольку энергия отрыва такого электрона мала (рис. 10.6). Примеси такого типа, обра-

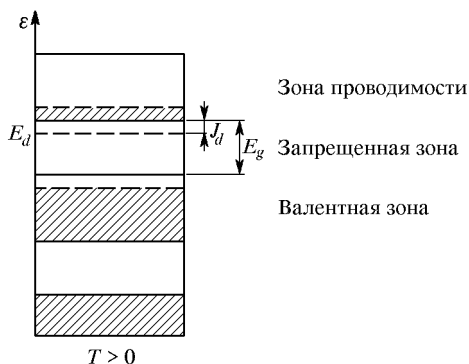


Рис. 10.6. Энергетический уровень донорной примеси в электронном полупроводнике

зующие электроны проводимости, называют *донорными*, и легированный полупроводник *n*-типа (от англ. *negative* — отрицательный) будет обладать электронной проводимостью.

Система «пятый электрон—ион примеси» фактически аналогична по своему устройству атому водорода. Радиус орбиты пятого электрона может быть значительно больше межатомного расстояния, поскольку сила кулоновского взаимодействия этого электрона с положительным ионом примеси ослабляется в ϵ раз за счет ди-

электрической поляризации кристалла (ε — диэлектрическая проницаемость среды). Энергия связи и радиус электрона в атоме водорода в основном состоянии определены соотношениями:

$$E_{\text{H}} = -\frac{e^2}{2r_{\text{H}}} = -\frac{m_0 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2}, \quad (10.27)$$

$$r_{\text{H}} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_0 e^2}. \quad (10.28)$$

Тогда, используя представление о подобии рассмотренной модели атому водорода, для энергии и «боровского радиуса» такого примесного атома можно записать, если заменить $m_0 \rightarrow m$, $e^2 \rightarrow e^2/\varepsilon$:

$$E_d = -\frac{e^2}{2r_d} = -\frac{m e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon\hbar)^2}, \quad (10.29)$$

$$r_d = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\hbar^2}{m e^2}. \quad (10.30)$$

Энергия ионизации примесного атома должна быть намного меньше, чем энергия ионизации атома водорода. Действительно, входящая в (10.29) диэлектрическая проницаемость в полупроводниках значительно превышает единицу ($\varepsilon_{\text{Si}} = 11,7$; $\varepsilon_{\text{Ge}} = 16$), а эффективная масса электронов в них существенно ниже по сравнению с массой свободного электрона: $m_{\text{Si}} \approx 0,2m_0$, $m_{\text{Ge}} \approx 0,1m_0$.

Аналогичная модель применима и для *акцепторных примесей*. Такие примеси образуются растворением в германии или кремнии элементов III группы Периодической системы, образующих трехвалентные ионы: B, Al, Ga, In. Естественно, что эффективная масса дырок в этом случае будет отличаться от электронной. Реальные значения энергии ионизации донорных и акцепторных примесей в полупроводниках приводятся в табл. 10.1.

Т а б л и ц а 10.1. Энергия ионизации донорных и акцепторных примесей в полупроводниках (10^{-3} эВ)

Полупроводник	Примеси						
	Доноры			Акцепторы			
	P	As	Sb	B	Al	Ga	In
Si	45,3	53,5	42,5	44,3	68,4	72,3	155
Ge	12,7	14,0	10,2	10,6	10,9	11,1	11,7

Из табл. 10.1 следует, что энергии ионизации различных примесей, растворенных в одном и том же кристалле, близки, что позволяет сделать вывод о состоятельности водородоподобной модели.

Из (10.29) понятно, что радиус орбиты электрона или дырки в полупроводнике значительно увеличен по сравнению с атомом водорода и может составлять несколько десятков ангстрем, и, следовательно, размер такого водородоподобного атома формально может быть много больше элементарной ячейки.

Сравнивая значение энергии, которое может иметь электрон (или дырка) при комнатной температуре $k_B T (300 \text{ К}) = 0,026 \text{ эВ}$, с энергией ионизации донора (акцептора), можно сделать заключение о том, что в этом случае проводимость легированных кристаллов будет заметной в отличие от «чистых» кристаллов.

10.5. Концентрация электронов в зоне проводимости донорного полупроводника

Физические свойства легированных полупроводниковых кристаллов представляют исключительный интерес, поскольку именно влияние примесей создает специфические, отличные от диэлектриков, проводящие свойства. Рассмотрим электронный полупроводник, в котором структурные примеси V группы Периодической системы создают так называемые *простые центры*. В этом случае примесный центр может находиться в одном из двух зарядовых состояний: заполненном — «лишний» пятый электрон находится в окрестности примесного атома; пустом — электрон покидает примесный атом и оказывается в зоне проводимости. Пусть энергии основного состояния примесного уровня соответствует значение E_d , а концентрация примесных атомов составляет значение N_d . Тогда концентрации занятых и пустых центров будут иметь вид, соответственно:

$$N_1 = N_d f, \quad (10.31)$$

$$N_0 = N_d (1 - f), \quad (10.32)$$

где f — функция распределения Ферми–Дирака (10.3). Отношение этих концентраций в явном виде будет равно

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{f}{1 - f} = \exp \left(\frac{\mu - E_d}{k_B T} \right). \quad (10.33)$$

Поскольку выполняется

$$N_0 + N_1 = N_d, \quad (10.34)$$

то вероятности наличия либо отсутствия электрона в примесном центре будут иметь значения, соответственно:

$$F_1 = \frac{N_1}{N_d} = \frac{1}{1 + \exp \left((E_d - \mu) / (k_B T) \right)}, \quad (10.35)$$

$$F_0 = \frac{N_0}{N_d} = \frac{1}{1 + \exp \left((\mu - E_d) / (k_B T) \right)}. \quad (10.36)$$

В однородной проводящей среде, находящейся в равновесии, объемный заряд вследствие кулоновского взаимодействия существовать не может. Поэтому сумма концентраций отрицательных и положительных зарядов должна быть равна нулю:

$$n_p + n_d - n_e - n_a = 0, \quad (10.37)$$

где n_p , n_e — концентрации дырок и электронов в валентной зоне и зоне проводимости; n_d , n_a — концентрации связанных положительных и отрицательных зарядов (положительно заряженных ионов-доноров и отрицательных ионов-акцепторов, соответственно). Для случая донорного полупроводника будем считать, что концентрация дырок в валентной зоне пренебрежимо мала: $n_p \ll n_e$, и акцепторные центры отсутствуют. Условие (10.37) упрощается и может быть представлено в форме виде

$$|n_d| = |n_e|. \quad (10.38)$$

Тем самым концентрация электронов в зоне проводимости оказывается равной концентрации пустых примесных центров донорного типа. Последнюю можно определить с помощью соотношения (10.36). С другой стороны, концентрация свободных электронов для невырожденного полупроводника дается формулой (10.13). Поэтому из (10.38), (10.36) и (10.13) следует

$$N_d \left(1 + \exp \left(\frac{\mu - E_d}{k_B T} \right) \right)^{-1} = N_c \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right). \quad (10.39)$$

Сделаем вспомогательное преобразование:

$$\begin{aligned} \exp \left(\frac{\mu - E_d}{k_B T} \right) &= \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right) \exp \left(\frac{\varepsilon_c - E_d}{k_B T} \right) = \\ &= \frac{n_e}{N_c} \exp \left(\frac{J}{k_B T} \right), \end{aligned} \quad (10.40)$$

где $J = \varepsilon_c - E_d$ — энергия ионизации примесного уровня. В результате условие (10.38) примет вид

$$\begin{aligned} N_c \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right) &= \frac{N_d}{1 + (n_e/N_c) \exp (J/(k_B T))}; \\ n_e &= \frac{N_d}{1 + (n_e/N_c) \exp (J/(k_B T))} = \frac{N_d}{1 + n_e/n_1}, \end{aligned} \quad (10.41)$$

где введено обозначение

$$n_1 = N_c \exp \left(\frac{E_d - \varepsilon_c}{k_B T} \right) = N_c \exp \left(-\frac{J}{k_B T} \right). \quad (10.42)$$

Соотношение (10.41) представляет собой квадратное уравнение относительно величины n :

$$n_e^2 + n_1 n_e - n_1 N_d = 0. \quad (10.43)$$

Физически значимое решение — неотрицательная концентрация — имеет вид

$$n_e = \frac{n_1}{2} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{N_d}{n_1}} - 1 \right). \quad (10.44)$$

При достаточно низких температурах донорный уровень практически не ионизирован. Это обстоятельство можно определить с помощью неравенства

$$\frac{4N_d}{n_1} \gg 1, \quad (10.45)$$

благодаря чему решение (10.44) примет вид

$$n_e = \sqrt{N_c N_d} \exp \left(-\frac{J}{2k_B T} \right). \quad (10.46)$$

Физически результат (10.46) означает, что при низких температурах примесный уровень ионизирован частично, и число электронов в зоне проводимости будет экспоненциально нарастать с увеличением температуры.

При высоких температурах (но значительно ниже той, при которой возбуждается собственная проводимость) должно выполняться неравенство, обратное условию (10.45):

$$\frac{4N_d}{n_1} \ll 1, \quad (10.47)$$

тогда решение (10.44) принимает особенно простой вид:

$$n_e = N_d. \quad (10.48)$$

Тем самым можно сказать, что в указанной области температур все электроны донорного уровня оказываются в зоне проводимости, вследствие чего проводимость будет носить чисто примесный характер. Из соотношения (10.48) также следует, что в этом случае должна отсутствовать температурная зависимость концентрации электронов в зоне проводимости (температурная зависимость проводимости также слабо выражена).

Принимая во внимание, что степенная зависимость от температуры в соотношениях (10.23) и (10.46) заметно менее выражена по сравнению с экспоненциальными множителями, полученные результаты по температурной зависимости концентрации

типичного электронного полупроводника могут быть представлены в полулогарифмическом масштабе (рис. 10.7). При низких температурах (участок 3) ионизируются атомы донорной примеси. Поскольку их число ограничено, при энергиях, определяемых неравенством $2k_B T > J$, все атомы примеси уже ионизированы, и в определенной области средних температур (участок 2) концентрация электронов практически не меняется.

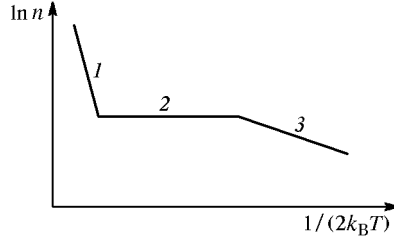


Рис. 10.7. Температурная зависимость концентрации электронов в зоне проводимости донорного полупроводника

На участке 1, в области высоких температур, когда выполняется неравенство $2k_B T > E_g$, происходит интенсивная термическая ионизация атомов основного вещества, и концентрация носителей быстро возрастает по мере увеличения температуры.

10.6. Электропроводность полупроводников и ее температурная зависимость

При не слишком больших значениях напряженности электрического поля в полупроводниках, как и в металлах, хорошо выполняется закон Ома (8.16). Здесь следует указать условия измерений: образец полупроводника должен быть однородным с точки зрения распределения концентрации носителей, и токоведущие контактные пары «проводник–полупроводник» должны сохранять «металлический» характер проводимости при любой полярности приложенного постоянного электрического поля (в этом случае говорят об «омических» контактах). Тогда для полупроводниковых кристаллов сохраняются основные результаты теории металлической проводимости, изложенной в гл. 8. В частности, удельная электропроводность может быть записана в виде, аналогичном (8.13), однако следует различать случаи *собственной* (i), *электронной* (n) или *дырочной* (p) проводимости:

$$\sigma_{(i)} = n_i e (|\mu_n| + |\mu_p|), \quad (10.49)$$

$$\sigma_{(n)} = n_i e (|\mu_n| + |\mu_p|) + n_e e \mu_n, \quad (10.50)$$

$$\sigma_{(p)} = n_i e (|\mu_n| + |\mu_p|) + n_p e \mu_p, \quad (10.51)$$

где для собственных полупроводников выполняется $n_i = n_e = n_p$, и подвижности μ_e электронов и μ_p дырок различаются, поскольку различны эффективные массы, длины свободного пробега или вре-

мена между актами последовательного рассеяния этих частиц:

$$\mu_n = \frac{e\lambda_n}{2mv_T} = \frac{e\tau_n}{2m}, \quad (10.52)$$

$$\mu_p = \frac{e\lambda_p}{2m_h v_T} = \frac{e\tau_p}{2m_h}, \quad (10.53)$$

При записи соотношений (10.49)–(10.51) было принято во внимание, что противоположны между собой как знаки зарядов, так и знаки подвижностей электронов и дырок, благодаря чему общая проводимость составляет арифметическую сумму различных вкладов. Считается, что средняя тепловая скорость, длина свободного пробега и время между последовательными соударениями электронов и дырок с центрами рассеяния связаны так:

$$\tau_{n(p)} = \frac{\lambda_{n(p)}}{v_T}. \quad (10.54)$$

Рассматривая, например, соотношение (10.50), записанное в виде

$$\sigma_{(n)}(T) = en_i(T)(\mu_n(T) + \mu_p(T)) + en_e(T)\mu_n(T), \quad (10.55)$$

можно заключить, что температурная зависимость проводимости должна быть связана с двумя факторами: температурной зависимостью концентраций носителей тока и температурной зависимостью их подвижностей. Первый из них подробно рассмотрен выше (§ 10.3, 10.5). Следует выяснить возможные причины, приводящие к *температурной зависимости подвижности*.

Во-первых, такая зависимость возникает вследствие того, что, как известно из молекулярной физики, средняя тепловая скорость частиц-носителей тока зависит от температуры:

$$v_T \sim \sqrt{T}. \quad (10.56)$$

Здесь и ниже для упрощения оценки предполагается, что возможной температурной зависимостью эффективной массы можно пренебречь. Формула (10.56) действительна для невырожденных полупроводников, поскольку предполагает существование электронного или дырочного газа.

Во-вторых, от температуры будет зависеть длина свободного пробега заряженных частиц в полупроводнике. Очевидно, причиной рассеяния частиц-электронных волн являются нарушения периодичности строения решетки кристалла:

- тепловые колебания — фононы;
- примеси, структурные дефекты.

Необходимо указать степень важности этих механизмов рассеяния, которые, к тому же, могут давать различные вклады при

разных температурах. Если число дефектов и примесей с температурой меняется не слишком значительно, то с ростом температуры на первый план должен выходить фононный механизм рассеяния. Очевидно, что эффективность рассеяния электронов (дырок) на фононах должна быть пропорциональна числу последних. Следовательно, длина свободного пробега будет обратно пропорциональна числу фононов. Как показано в гл. 8, при высоких температурах их число пропорционально температуре:

$$n_{\text{фон}} \approx \frac{k_B}{\hbar\omega} T, \quad (10.57)$$

и, как и в металлах, можно ожидать, что средняя длина свободного пробега для температур, превышающих температуру Дебая, должна изменяться обратно пропорционально температуре. Тогда ожидаемое температурное поведение подвижности, обусловленное *фононным механизмом*, должно подчиняться соотношению:

$$\mu_{n(p)}^{\text{ф}} \sim \frac{\lambda_{n(p)}(T)}{v_T(T)} \sim T^{-3/2}. \quad (10.58)$$

Роль дефектов и примесей возрастает по мере понижения температуры, когда число фононов быстро уменьшается. При этом заряженные частицы — электроны и дырки — более эффективно взаимодействуют, благодаря кулоновскому взаимодействию, с ионизированными примесными атомами, которыми в полупроводниках являются легирующие добавки. Поэтому процесс такого взаимодействия можно описать, используя соотношение Резерфорда, полученное для объяснения экспериментов по рассеянию α -частиц в веществе. Из этого соотношения следует, что сечение рассеяния, при прочих равных условиях, обратно пропорционально четвертой степени скорости частицы:

$$S \sim \frac{1}{v^4}. \quad (10.59)$$

Тогда, учитывая, что длина свободного пробега обратно пропорциональна сечению рассеяния, и имея в виду (10.56), получим для *примесного вклада*:

$$\mu_{n(p)}^{\text{пр}} \sim \frac{\lambda_{n(p)}(T)}{v_T(T)} \sim v_T^2 \sim T^{3/2}. \quad (10.60)$$

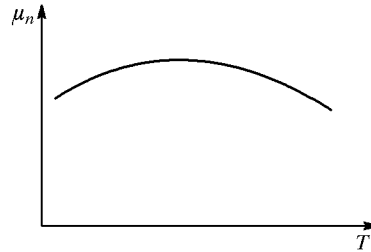


Рис. 10.8. Температурная зависимость подвижности электронов в полупроводниках

Из сравнения (10.58) и (10.60) следует, что подвижность $\mu_n(T)$ должна возрастать от области низких температур, где преобладает

примесный механизм, и, достигнув максимума при некоторой температуре, будет убывать вследствие смены механизма рассеяния. Качественно характер зависимости $\mu_n(T)$ для электронов показан на рис. 10.8.

Следовательно, в целом температурная зависимость подвижности в полупроводниках слабо меняется в широкой области температур и оказывает слабое влияние на температурную зависимость удельной электропроводности. Поэтому можно заключить, что преимущественное влияние на сильную температурную зависимость проводимости должно оказывать изменение концентрации носителей заряда. Об этом свидетельствует существенное возрастание проводимости при высоких температурах, тогда как подвижность в этой области даже уменьшается. Тогда для электронного проводника соотношение (10.55) можно представить так:

$$\sigma_{(n)} = \sigma_i \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) + \sqrt{N_d} \sigma_n \exp\left(-\frac{J}{2k_B T}\right), \quad (10.61)$$

где σ_i , σ_n — величины, слабо зависящие от температуры, N_d — концентрация примесных донорных центров. Из (10.61) следует зависимость проводимости легированного полупроводника от температуры и концентрации примеси. Качественно эти зависимости приводятся на рис. 10.9. Характерные изломы кривых имеют ту

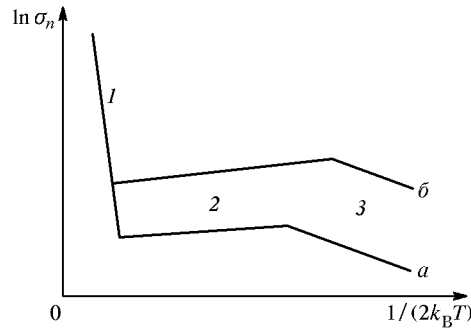


Рис. 10.9. Температурная зависимость удельной электропроводности донорного полупроводника. Кривая *a* соответствует меньшей концентрации примеси в сравнении с кривой *б*

же причину, что и особенности температурного поведения концентрации носителей заряда (рис. 10.8). Некоторое отличие наблюдается на участке 2, когда все примесные центры ионизированы, и концентрация носителей не меняется в определенной области температур, однако, уменьшение проводимости существует из-за рассеяния носителей заряда на фононах. Из рисунка следует также, что существенное влияние на проводимость оказывает концентрация легирующих примесей. Отметим, что, хотя применяемые для

легирования примеси образуют с основным веществом непрерывный ряд твердых растворов замещения в любой концентрации, существует определенный предел, за которым дальнейшее увеличение концентрации приводит к смене типа проводимости от полупроводникового к металлическому. Такой эффект возникает, например, при превышении концентрации мышьяка в германии более 10^{23} м^{-3} .

Приближение собственной проводимости к температурной области 1 (рис. 10.9) делает нормальную работу полупроводниковых приборов невозможной (за исключением полупроводниковых термоэлектрогенераторов). Это фундаментальное ограничение связано с шириной запрещенной зоны. Поэтому работа электронных приборов и устройств на основе полупроводниковых материалов в указанной области отличается пониженной надежностью. Это ограничение привело к уменьшению применения германия по сравнению с кремнием, имеющим большую ширину запрещенной зоны, хотя подвижность носителей в германии выше.

10.7. Поглощение света в полупроводниках

Полупроводниковые кристаллы, как правило, непрозрачны в видимом диапазоне электромагнитных волн. Поглощение энергии падающего излучения в таких кристаллах может быть обусловлено следующими основными причинами:

— в результате взаимодействия электромагнитной волны с оптически активными колебаниями решетки происходит резонансное поглощение фотона на частоте того или иного оптического фонона, затем, благодаря ангармоническому фонон-фононному взаимодействию энергия электромагнитной волны переходит в тепловую энергию (акустические колебания решетки). Этот механизм прежде всего актуален для ионных кристаллов (гл. 4, 7), однако ряд полупроводниковых бинарных соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ также имеет частично ионный характер химической связи;

— энергия электромагнитной волны поглощается свободными носителями зарядов, например, электронами, и, преобразуясь в вихревые токи, теряется за счет джоулева тепла. Такой тип поглощения наблюдается в металлах (гл. 8), в результате чего металлы непрозрачны. Благодаря наличию некоторого числа свободных носителей зарядов в полупроводниках такой механизм поглощения также возможен;

— наличие примесных центров и/или иных структурных дефектов в диэлектрических кристаллах приводит к существованию центров окраски. В этом случае энергия падающей волны возбуждает атомы примеси, причем поглощение носит селективный характер. Другая возможность возникает, когда энергии электромагнитной волны достаточно для ионизации примесного атома и пере-

броса электрона (дырки) в зону проводимости (валентную зону). Это случай *внутреннего примесного фотоэффекта*, присущий легированным полупроводникам, и может быть использован как метод определения энергии ионизации примеси;

— если энергия электромагнитного излучения достаточна для того, чтобы ионизировать атомы беспримесного полупроводникового кристалла, то в результате разрыва ковалентных связей образуются пары «электрон–дырка» и возникает фотопроводимость (*внутренний фотоэффект*). В этом случае должна существовать граничная частота (*красная граница фотоэффекта*). Наличие, главным образом, данного механизма объясняет «металлический» блеск кристаллов кремния и германия, сохраняющих такой вид и при низких температурах, где не может быть термического возбуждения свободных электронов или дырок;

— особый тип поглощения возникает при наличии *экситонов* — возбужденные в кристалле электронно-дырочные пары могут образовать относительно стабильные состояния, связанные кулоновским притяжением. Если расстояние между электроном и дыркой велико по сравнению с межатомным расстоянием, говорят об *экситонах слабой связи* (экситоны Мотта); если электрон и дырка расположены в непосредственной близости, такой экситон является *сильно связанным* (экситон Френкеля). Экситоны — бестоковые возбуждения и не увлекаются электрическим полем. В результате аннигиляции электрона и дырки, составлявших экситон, высвобождается энергия в виде электромагнитного излучения, ее величина несколько меньше ширины запрещенной зоны. Поэтому узкие пики, соответствующие образованию экситонов, лежат на кривой оптического поглощения несколько ниже края фундаментальной полосы, соответствующей полному поглощению света кристаллом.

Важным методом изучения свойств полупроводников является исследование оптических спектров поглощения полупроводника для электромагнитных волн с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны. Однако надо иметь в виду определенные особенности таких спектров, связанные с различием топографии энергетических зон в тех или иных полупроводниковых кристаллах. Различают *прямые* и *непрямые оптические переходы*. Они связаны с двумя основными типами взаимного расположения валентной зоны и зоны проводимости. Например, низшая точка зоны проводимости расположена точно над верхней точкой валентной зоны (рис. 10.10а). Такой тип зонной структуры возникает в кристаллах GaAs, InAs, InSb, InP, PbS и в некоторых других. Иное расположение указанных энергетических зон характерно для элементарных полупроводников Si, Ge и других (рис. 10.10б). Для этого случая низшая точка зоны проводимости и верхняя точка валентной зоны, разность энергии между которыми и равна ши-

рине запрещенной зоны, разнесены между собой в k -пространстве на определенный вектор $\mathbf{k}_0$. Эта ситуация характерна для так на-

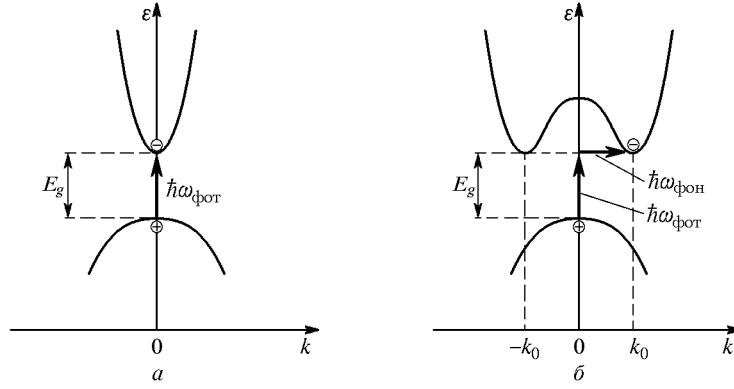


Рис. 10.10. Схематическая диаграмма различия топологии энергетических зон в полупроводниках: a — иллюстрация прямых (вертикальных) процессов оптического поглощения фотонов с образованием электронно-дырочных пар; b — иллюстрация не прямых процессов поглощения фотонов с образованием фононов и электронно-дырочных пар

зываемых *многодолинными полупроводниками*. При этом вследствие закона сохранения энергии, переброс электрона из валентной зоны в зону проводимости, помимо образования дырки, должен сопровождаться генерацией фонона с соответствующим волновым вектором $\mathbf{K} \approx \mathbf{k}_0$. Нужно подчеркнуть, что диаграмма рис. 10.10 не отражает в полной мере сложную трехмерную картину топологии

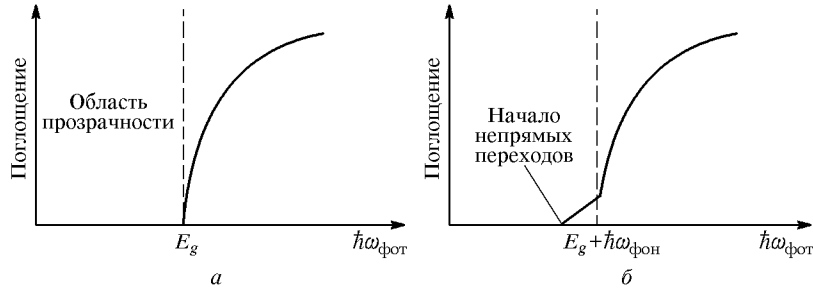


Рис. 10.11. Оптическое поглощение в полупроводниках при 0 K : a — прямые процессы; b — не прямые процессы (не показаны возможные линии поглощения, обусловленные экситонами)

энергетических зон в реальных полупроводниках. С энергетической точки зрения, рассмотренные процессы должны подчиняться соотношениям:

$$\hbar\omega_{\text{фот}} = E_g \quad (10.62)$$

для прямого процесса и

$$\hbar\omega_{\text{фот}} = E_g + \hbar\omega_{\text{фон}} \quad (10.63)$$

для непрямого процесса поглощения фотона. Идеализированный вид кривых оптического поглощения для полупроводников при абсолютном нуле показан на рис. 10.11.

Из рис. 10.11б следует особенность спектра поглощения, характерная именно для полупроводников с непрямыми оптическими переходами — край полосы поглощения уже не столь выражен. Тем самым исследование спектров поглощения фотонов в полупроводниках дает ценную информацию не только о ширине запрещенной зоны, но и об особенностях зонной структуры конкретного полупроводника.

10.8. Экспериментальное определение типа проводимости полупроводника

Простым тестовым методом определения знака основных носителей заряда в полупроводнике является *метод определения знака термоэлектродвижущей силы* (ТЭДС). Блок-схема установки показана на рис. 10.12. Нагретый стержень, опущенный до соприкосновения с поверхностью образца невырожденного полупроводника, вызывает в последнем градиент температуры. Поскольку основные носители в невырожденном полупроводнике рассматриваются как свободный газ, возникает диффузионное движение частиц газа из области высокой температуры к холодной области. Если эти частицы — электроны, повышение их концентрации вызовет появление избыточного отрицательного заряда на

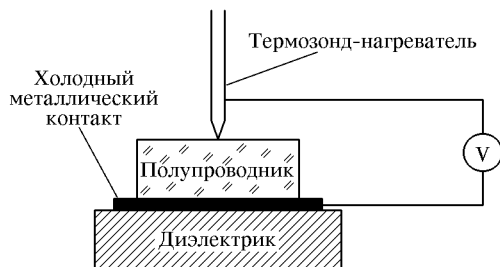


Рис. 10.12. Метод ТЭДС для определения знаков носителей зарядов в полупроводниках

холодной поверхности образца, и вольтметр покажет разность потенциалов, соответствующую показанной на рис. 10.12. Влиянием дополнительных ТЭДС, возникающих за счет металлических контактов, можно пренебречь, поскольку $\text{ТЭДС}_{\text{полупр}} \gg \text{ТЭДС}_{\text{мет}}$.

Очевидно, что для дырочного полупроводника знак ТЭДС будет обратным. Не столь очевидным будет ответ для собственного полупроводника. Несмотря на то, что концентрация термически генерированных электронов равна концентрации дырок, ТЭДС не будет равной нулю вследствие того, что подвижность электронов

обычно значительно больше подвижности дырок. Это обстоятельство обусловит эффективно большую концентрацию электронов на холодной поверхности образца, и знак ТЭДС будет таким же, что и для электронного полупроводника, однако величина ТЭДС будет значительно меньше.

Важным методом исследования полупроводников является использование эффекта Холла. Как и в металлах (гл. 8), эффект Холла возникает в полупроводниках при наличии тока и внешнего постоянного магнитного поля, направление которого перпендикулярно направлению движения электронов или дырок. Вследствие действия силы Лоренца на движущиеся заряженные частицы, их поток отклоняется от направления, заданного электрическим полем, и в образце в направлении, перпендикулярном электрическому и магнитному полям, возникает электродвижущая сила. Знак ЭДС Холла будет зависеть от знака основных носителей зарядов и направления магнитного поля. Напряженность поля E_H , обусловленная ЭДС Холла, разность потенциалов U_H , полный ток I и индукция магнитного поля B связаны между собой соотношением:

$$E_H = \frac{U_H}{d} = R \frac{BI}{ad}, \quad (10.64)$$

где R — постоянная Холла (ее величина зависит от вида материала, знак — от знака носителей заряда), a — ширина образца вдоль направления действия магнитного поля, d — толщина образца в направлении измерения разности потенциалов U_H .

Различие в знаках постоянной Холла для частиц-носителей заряда разного знака, можно понять, руководствуясь рис. 10.13.

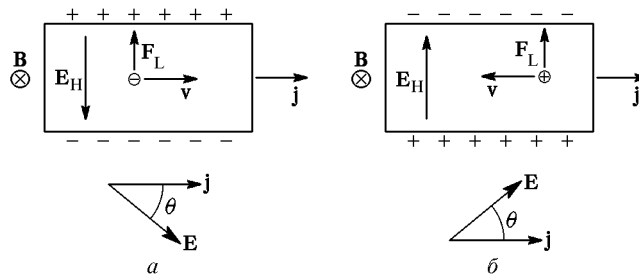


Рис. 10.13. К объяснению эффекта Холла в полупроводниках различного типа: a — дырочный полупроводник; b — электронный полупроводник

Пусть постоянное магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости рисунка, и силовые линии входят в эту плоскость.

При выбранном направлении тока и постоянного магнитного поля сила Лоренца действует на положительные заряды так, что вызывает их отклонение от первоначального направления движе-

ния в сторону верхней плоскости образца. Тогда повышение концентрации положительных зарядов около верхней плоскости (и отрицательных около нижней) приведет к появлению электрического поля Холла, направленного сверху вниз. Для этого случая результирующее электрическое поле, равное векторной сумме внешнего электрического поля и поля Холла, образует с направлением вектора плотности тока $\mathbf{j}$ некоторый угол θ . Принято соглашение, что, если при указанном сочетании направлений векторов магнитного поля и плотности тока результирующий вектор электрического поля поворачивается относительно вектора $\mathbf{j}$ по часовой стрелке, постоянная Холла положительна (и знак носителей заряда также положителен). Для отрицательных частиц при том же направлении векторов магнитного поля и плотности тока сила Лоренца будет направлена в прежнем направлении, однако поле Холла изменит направление на противоположное.

Эффект Холла, помимо диагностического метода исследований полупроводниковых материалов, лежит в основе многочисленных устройств и приборов, например, в датчиках магнитного поля, для модуляции и детектирования электромагнитных волн и т. д.

Задачи

10.1. Определить число атомов в элементарной ячейке для кремния и германия.

10.2. Оценить электропроводность германия, который содержит индий в концентрации 10^{-22} м^{-3} и сурьму в концентрации 10^{-21} м^{-3} . Подвижности электронов и дырок считать равными $0,4$ и $0,2 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ соответственно.

10.3. Предложить способы экспериментального определения ширины запрещенной зоны полупроводника.

10.4. Найти число носителей тока в полупроводнике, образовавшихся при поглощении 10^{-5} Дж световой энергии с длиной волны $3000 \text{ \AA}$. Квантовый выход считать равным 1.

10.5. Пренебрегая собственной проводимостью, оценить электропроводность полупроводника при комнатной температуре и температуре жидкого кислорода, если концентрация акцепторов 10^{24} м^{-3} , энергетический уровень этих акцепторов на $0,5 \text{ эВ}$ выше, чем потолок валентной зоны и подвижность дырок в валентной зоне $0,1 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

10.6. В донорном полупроводнике все атомы примеси ионизированы. Найти плотности электронов и дырок и удельное сопротивление образца, если плотность электронов определяется только донорными центрами концентрация доноров 10^{23} м^{-3} , а подвижности электронов и дырок такие же, как в задаче 10.2.

Глава 11

ДИАМАГНЕТИЗМ И ПАРАМАГНЕТИЗМ

В этой главе будут рассмотрены те магнитные свойства диэлектриков, которые обусловлены магнитными свойствами атомов или ионов, составляющих данное твердое тело. Электрон-электронное взаимодействие, которое может оказывать принципиальное влияние на магнитные свойства твердых тел, будет рассмотрено в следующей главе.

При обсуждении локализованных электронов в кристалле в качестве исходных состояний электронов можно взять состояния электронов в свободных атомах или ионах, а взаимодействие с другими атомами в кристалле рассматривать как возмущение. Для определения состояния атома в одноэлектронном приближении достаточно знать состояние всех его электронов или, другими словами, четверку соответствующих квантовых чисел (n, l, m_l, m_s) для каждого электрона. При этом каждая четверка чисел, согласно принципу Паули, может входить в рассмотрение только один раз. Энергия электрона в рассматриваемом приближении зависит только от двух квантовых чисел n и l и каждому уровню энергии, определяемому парой (n, l) , в общем случае соответствует $2(2l + 1)$ состояний, которые отличаются друг от друга ориентацией орбитального и спинового моментов. Поэтому электроны, образующие оболочку атома (иона), подразделяются на определенные группы (подоболочки), каждая из которых может содержать самое большее $2(2l + 1)$ электронов. Основным состоянием атома принято считать состояние с наименьшей энергией. Так как энергия электрона в атоме увеличивается при возрастании квантового числа n , а при фиксированном n — при возрастании орбитального числа l , подоболочки в основном состоянии атома заполняются электронами в последовательности $1s, 2s, 2p, 3s$ и так далее (здесь использованы обычные обозначения $s, p, d, \dots$ для состояний с $l = 0, 1, 2, \dots$). Исключение составляют электроны на d - и f -оболочках, которые часто заполняются уже после того, как произошло заполнение s - и p - состояний, соответствующих более высокому значению числа n , так как d - и f -оболочки обладают более высокой энергией. Такое явление наблюдается у так называемых переходных и редкоземельных элементов Периодической таблицы.

Магнитный момент свободного атома (или иона) определяется собственным спином электронов, орбитальным моментом, связанным с движением электрона около ядра, и изменением этого орбитального момента при приложении внешнего магнитного поля. Первые два эффекта определяют *парамагнетизм*, с третьим эффектом связано явление *диамагнетизма*.

Намагниченность вещества $\mathbf{M}$ определяется как магнитный момент единицы объема, и *магнитная восприимчивость* есть отношение намагниченности к индукции магнитного поля $\mathbf{B}$

$$\chi = \frac{M}{B} \text{ в СГСЭ или } \chi = \frac{\mu_0 M}{B} \text{ в единицах СИ,} \quad (11.1)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная проницаемость вакуума.

Вещества с отрицательной магнитной восприимчивостью называются *диамагнетиками*, а с положительной восприимчивостью — *парамагнетиками*.

11.1. Диэлектрики с полностью заполненными электронными оболочками

Диамагнетизм связан с тенденцией электрических зарядов, помещенных во внешнее магнитное поле, частично его экранировать. В классической физике объяснение явления диамагнетизма основано на *теореме Лармора*, согласно которой движение электрона вокруг ядра в магнитном поле B в первом приближении по величине магнитного поля происходит так же, как и без поля. Но на это движение накладывается дополнительная прецессия с *Ларморской частотой* ω_L

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_0c}. \quad (11.2)$$

Пусть электрон движется по орбите, создавая магнитный момент (СГСЭ)

$$M = \frac{iS}{c} = \frac{ev}{c}S, \quad (11.3)$$

где i — ток, $S = \pi r^2$ — площадь орбиты, r — радиус орбиты, $\omega = 2\pi\nu$, и скорость движения электрона связана с частотой соотношением $v = \omega r$. Тогда (11.3) можно записать так:

$$M = \frac{e\omega}{2\pi c} \pi r^2 = \frac{em_0vr}{2m_0c} = \frac{e}{2m_0c}L, \quad (11.4)$$

где $L = m_0vr$ — орбитальный момент. Величина $e/(2m_0c) = M/L$ называется *гиромагнитным отношением*.

В отсутствие магнитного поля силы кулоновского притяжения электрона к ядру $f_{кул} = e^2/r^2$ и центробежная сила $f_{цен} = m_0v_0^2/r$

уравновешивают друг друга, следовательно $\nu_0 = \sqrt{e^2/(m_0 r^3)}$. В магнитном поле B на электрон действует сила Лоренца $f_L = -ev_0 B/c$, в результате чего электрон движется по орбите уже с другой скоростью:

$$\frac{m_0 v_1^2}{r} = \frac{m_0 v_0^2}{r} - \frac{ev_0 B}{c}. \quad (11.5)$$

Либо, в первом порядке по разнице скоростей $v_1 - v_0 = \Delta v$,

$$\frac{m_0(v_1^2 - v_0^2)}{r} = \frac{2m_0 v_0 \Delta v}{r} = -\frac{ev_0 B}{c}. \quad (11.6)$$

Таким образом, для изменения частоты в магнитном поле имеем:

$$\Delta\nu = -\frac{eB}{2m_0 c}. \quad (11.7)$$

И, согласно (11.3), появляется изменение магнитного момента на величину

$$\Delta M = -\frac{e^2 r^2}{4m_0 c^2} B. \quad (11.8)$$

Для системы из Z электронов величину изменения магнитного момента нужно усреднить по всем возможным орбитам. В случае сферически симметричного атома или иона имеем:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{2}{3} r^2. \quad (11.9)$$

Из (11.8) и (11.9) для ΔM получим (n — номер орбиты)

$$\Delta M = -\frac{e^2 B}{6m_0 c^2} \sum_n r_n^2. \quad (11.10)$$

Соотношение для *восприимчивости* следует из (11.1):

$$\chi = -\frac{e^2}{6m_0 c^2} \sum_n r_n^2. \quad (11.11)$$

Рассмотрим теперь квантово-механическую теорию диамагнетизма. Если атом (или ион) находится в однородном внешнем магнитном поле, то состояния электронов в этом атоме описываются измененным гамильтонианом: кинетическая энергия $\sum_i p_i^2/(2m_0)$ преобразуется вследствие изменения импульса согласно соотношению

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \quad (11.12)$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ — векторный потенциал:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}. \quad (11.13)$$

Необходимо также добавить энергию взаимодействия спина электрона с магнитным полем (для определенности, направленным вдоль оси z)

$$\Delta H = g_0 \mu_B B S_z, \quad (11.14)$$

где $S_z = \sum_i S_i^z$, $S_i^z = (1/2)\sigma^z$, σ^z — z -компонента матрицы Паули; $\mu_B = e\hbar/(2m_0c) \approx 0,579 \cdot 10^{-8}$ эВ/Гс — *магнетон Бора* и $g_0 = 2(1 + e^2/(2\pi\hbar c) + \dots) \approx 2,002$ — *электронный g -фактор*, который в дальнейшем будет полагаться равным 2.

В результате оператор кинетической энергии следует записать так:

$$\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_0} \rightarrow \frac{1}{2m_0} \sum_i \left(\mathbf{p}_i + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right)^2 = \frac{1}{2m_0} \sum_i \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c}\mathbf{r}_i \times \mathbf{B} \right)^2, \quad (11.15)$$

и полный гамильтониан, описывающий состояния электрона в атоме в присутствии магнитного поля, имеет вид

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_0} + \mu_B (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_0c^2} B^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (11.16)$$

где $\mathbf{L} = 1/\hbar \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ — орбитальный момент электронов в атоме.

Изменение полной энергии электрона в магнитном поле можно получить, используя теорию возмущений и учитывая члены вплоть до второй степени по $\mathbf{B}$:

$$\begin{aligned} \Delta E = \mu_B \mathbf{B} \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{B} (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \\ + \frac{e^2}{8m_0c^2} B^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle, \end{aligned} \quad (11.17)$$

где введено обозначение матричного элемента

$$\langle n | \mathbf{A} | n' \rangle = \int_V \varphi_{n'}^*(r) \mathbf{A} \varphi_n(r) dV.$$

Формула (11.17) применима к любым атомам (ионам) как с заполненными, так и с незаполненными электронными оболочками.

Для атомов (или ионов) с полностью заполненными электронными оболочками в основном состоянии спиновый и орбитальный моменты равны нулю: $\mathbf{L} = \mathbf{S} = 0$. В (11.17) остается только третий член, который, с учетом сферической симметрии атомов с заполненной оболочкой, приобретает вид:

$$\Delta E = \frac{e^2}{12m_0c^2} B^2 \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (11.18)$$

Намагниченность и магнитная восприимчивость определяются как первая и вторая производные от энергии по магнитному полю:

$$M = -\frac{\partial E}{\partial B} = -\frac{\partial \Delta E}{\partial B}, \quad (11.19)$$

$$\chi = -\frac{\partial^2 \Delta E}{\partial B^2} = -\frac{e^2}{6m_0c^2} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (11.20)$$

Диамagnetная восприимчивость (11.20) совпадает с (11.11), вычисленной в классической физике. Определение этой величины для отдельных атомов (ионов) сводится к вычислению среднего квадрата радиуса орбит электронов в атоме $\langle r^2 \rangle = \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle$ для распределения электронной плотности в атоме.

Обычно используют молярные восприимчивости, которые определяются величиной намагниченности моля вещества, а не единицы объема вещества:

$$\chi^{\text{моль}} = \chi \frac{N_A}{N} V, \quad (11.21)$$

$$\chi^{\text{моль}} = -N_A \frac{e^2}{6m_0c^2} \langle r^2 \rangle = -Z_i \cdot \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{N_A a_0^3}{6} \left\langle \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right\rangle, \quad (11.22)$$

где Z_i — заряд иона, $a_0 = \hbar^2/mZ_ie^2 = 0,529 \text{ \AA}$ — радиус Бора, $e^2/\hbar c = 1/137$, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, следовательно,

$$\chi^{\text{моль}} = -0,79 \cdot Z_i \cdot 10^{-12} \left\langle \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right\rangle \text{ м}^3/\text{моль}. \quad (11.23)$$

Видно, что типичные значения диамagnetной восприимчивости $\chi^{\text{моль}} \sim -10^{-5}$ и, следовательно, возникающая намагниченность диамagnetного вещества мала даже при большой величине магнитного поля $\mathbf{B}$ (см. (11.1)).

11.2. Парамагнетизм

Магнитные свойства твердых тел, содержащих атомы или ионы с незаполненными электронными оболочками, существенно отличаются от свойств веществ, содержащих заполненные электронные оболочки. Магнитный момент атома или иона в свободном состоянии определяется так:

$$\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{J}, \quad (11.24)$$

где $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ — полный магнитный момент, а значение фактора g определяется уравнением Ланде

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (11.25)$$

Состояния атома (иона) описываются квантовыми числами l, l_z, s, s_z, j, j_z , являющимися собственными состояниями соответствующих операторов $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ с собственными значениями $l(l+1), l_z, s(s+1), s_z, j(j+1), j_z$. Заполнение электронных оболочек в атоме подчиняется *правилам Хунда*.

1. Наинизшей энергией обладает состояние с максимальным значением суммарного спина s , допускаемым принципом Паули.

2. Максимальное значение орбитального момента соответствует максимальному значению суммарного спинового момента, допускаемого принципом Паули.

3. Значение полного момента $J = |L - S|$, когда оболочка заполнена менее чем на половину и $J = |L + S|$, когда оболочка заполнена более чем на половину. При заполнении оболочки на половину выполняется: $J = S$.

В качестве примера заполнения электронных оболочек по правилам Хунда в табл. 11.1 показана структура d - и f -оболочек.

При изучении магнитных свойств твердых тел, содержащих атомы или ионы с незаполненными оболочками, следует различать два случая.

А. Если незаполненная оболочка какого-либо иона содержит на один электрон меньше наполовину заполненной, то при этом $J = 0$ (см. табл. 11.1), и основное состояние иона, как и в случае полностью заполненной оболочки, не вырождено. Линейный член в (11.17) обращается в нуль, но второй член (в отличие от случая с заполненной оболочкой) не равен нулю. Изменение энергии во внешнем магнитном поле при этом имеет вид:

$$\Delta E = \frac{e^2}{8m_0c^2} B^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_B \mathbf{B}(\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad (11.26)$$

Таблица 11.1. Основные состояния ионов с частично заполненными d - и f -оболочками, найденные по правилам Хунда*

d -оболочка ($l = 2$)						S	L	J		Терм	
l_z											
n	2	1	0	-1	-2						
1	↑					1/2	2	3/2	$J = L - S $	$^2D_{3/2}$	
2	↑	↑				1	3	2		$^3F_2$	
3	↑	↑	↑			3/2	3	3/2		$^4F_{3/2}$	
4	↑	↑	↑	↑		2	2	0		$^5D_0$	
5	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	0	5/2		$^6S_{5/2}$	
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$J = L + S$	$^5D_4$	
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	3	9/2		$^4F_{9/2}$	
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	3	4		$^3F_4$	
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	2	5/2		$^2D_{5/2}$	
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0		$^1S_0$	
f -оболочка ($l = 3$)						S	L	J		Терм	
l_z											
n	3	2	1	0	-1						-2
1	↑							1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$
2	↑	↑						1	5	4	$^3H_4$
3	↑	↑	↑					3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$
4	↑	↑	↑	↑				2	6	4	$^5I_4$
5	↑	↑	↑	↑	↑			5/2	5	5/2	$^6H_{5/2}$
6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	$^7F_0$
7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	7/2	0	7/2	$^8S_{7/2}$
8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	$^7F_6$
9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2	$^6H_{15/2}$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	6	8	$^5I_8$
11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	6	15/2	$^4I_{15/2}$
12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	5	6	$^3H_6$
13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	3	7/2	$^2F_{7/2}$
14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	$^1S_0$

*Таблица взята из [2].

*Таблица взята из [2].

$$\chi = -\frac{\partial^2 \Delta E}{\partial B^2} = -\left(\frac{e^2}{6m_0 c^2} \langle r \rangle^2 - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | L_z - gS_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right). \quad (11.27)$$

Знак второго члена противоположен знаку диамагнитной восприимчивости, и эта парамагнитная поправка к ларморовской восприимчивости называется *парамагнетизмом Ван-Флека*.

Б. В большинстве случаев атомов (ионов) с незаполненными оболочками $J \neq 0$. В этом случае линейный член в (11.17) не обращается в нуль, и его вклад в изменение энергии будет значительно больше вкладов, квадратичных по величине внешнего магнитного поля, так что последними мы можем пренебречь. Основное состояние атома в нулевом приближении $(2j+1)$ -кратно вырождено, и при приложении магнитного поля это состояние расщепляется на состояния с определенными значениями j , разделенными между собой интервалами энергии, равными $g\mu_B B$ (g — фактор Ланде (11.25)). Энергия такой системы в магнитном поле задается соотношением

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -m_j g \mu_B B, \quad (11.28)$$

где $m_j = j, j-1, \dots, -j$.

Из-за вырождения основного состояния атома в отсутствие внешнего поля для вычисления восприимчивости нельзя приравнять свободную энергию к энергии основного состояния. При стремлении внешнего поля к нулю расщепление $(2j+1)$ низлежащих состояний будет мало по сравнению с $k_B T$. Поэтому в данном случае необходимо вычислить свободную энергию магнитной системы, используя статистическую механику:

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (11.29)$$

где статистическая сумма

$$Z = \sum_{m_j=-j}^j \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right). \quad (11.30)$$

Выражение (11.30) — это сумма членов геометрической прогрессии. Тогда в явном виде имеем:

$$Z = \frac{\exp((g\mu_B B/(k_B T))(j+1/2)) - \exp((-g\mu_B B/(k_B T))(j+1/2))}{\exp(g\mu_B B/(2k_B T)) - \exp(-g\mu_B B/(2k_B T))}, \quad (11.31)$$

следовательно,

$$F = -k_B T \cdot \ln \frac{\operatorname{sh}((g\mu_B B/(k_B T))(j+1/2))}{\operatorname{sh}(g\mu_B B/(2k_B T))}. \quad (11.32)$$

Тогда намагниченность на единицу объема может быть вычислена так:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = g\mu_B j B_j(x), \quad (11.33)$$

где B_j — функция Бриллюэна:

$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \left(\frac{2j+1}{2j} x \right) - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \left(\frac{1}{2j} x \right), \quad x = \frac{g\mu_B B}{k_B T} j. \quad (11.34)$$

При $T \rightarrow 0$ и при конечном магнитном поле намагниченность $M \rightarrow g\mu_B j$, т.е. магнитные моменты всех атомов выстроены вдоль поля.

При не слишком низких температурах и не слишком сильных магнитных полях выполняется: $g\mu_B B \ll k_B T$, и функцию Бриллюэна можно разложить в ряд по малому параметру $g\mu_B B/(k_B T) \ll 1$:

$$\operatorname{cth}(x) = \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + \dots, \quad (11.35)$$

$$B_j(x) \approx \frac{j+1}{3j} x. \quad (11.36)$$

При этом получится намагниченность единицы объема, равная

$$M = \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{j(j+1)}{k_B T} B. \quad (11.37)$$

Тогда магнитная восприимчивость единицы объема имеет значение

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{j(j+1)}{k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (11.38)$$

Этот закон температурной зависимости восприимчивости парамагнетика называется *законом Кюри*, а величина $C = ((g\mu_B)^2 j \times (j+1))/(3k_B)$ — *константой Кюри*. Парамагнитная восприимчивость оказывается на два-три порядка больше по величине, чем диамагнитная восприимчивость.

Изложенная теория парамагнетизма свободных атомов (ионов) с достаточно хорошей точностью применяется для описания магнитных свойств твердых тел с такими атомами (ионами). В частности, было обнаружено, что в диэлектриках, содержащих редкоземельные ионы с частично заполненной f -оболочкой, закон Кюри хорошо выполняется. В табл. 11.2 приведены вычисленные по формуле $p = g(j(j+1))^{1/2}$ (*эффективные числа магнетонов Бора*) и их экспериментальные значения, найденные из измерений константы Кюри.

В то же время вычисленные и экспериментальные значения величины p для диэлектриков, содержащих ионы переходных металлов, находятся в худшем согласии, как это следует из табл. 11.3.

Таблица 11.2. Эффективное число магнетонов Бора для редкоземельных ионов*

Трехкратно иониз. атом	Конфигу- рация f -оболочки	Основной уровень	p (вычис- ленное)	p (экспери- ментальное)
La	$4f_0$	$^1S_0$	0,00	Диамагнитен
Ge	$4f_1$	$^2F_{5/2}$	2,54	2,4
Pr	$4f_2$	$^3H_4$	3,58	3,5
Nd	$4f_3$	$^4I_{9/2}$	3,62	3,5
Pm	$4f_4$	$^5I_4$	2,68	—
Sm	$4f_5$	$^6H_{5/2}$	0,84	1,5
Eu	$4f_6$	$^7F_0$	0,00	3,4
Gd	$4f_7$	$^8S_{7/2}$	7,94	8,0
Tb	$4f_8$	$^7F_6$	9,72	9,5
Dy	$4f_9$	$^6H_{15/2}$	10,63	10,6
Ho	$4f_{10}$	$^5I_8$	10,60	10,4
Er	$4f_{11}$	$^4I_{15/2}$	9,59	9,5
Tm	$4f_{12}$	$^3H_6$	7,57	7,3
Yb	$4f_{13}$	$^2F_{7/2}$	4,54	4,5
Lu	$4f_{14}$	$^1S_0$	0,00	Диамагнитен

* Данные взяты из работ: *Van Vleck J. H. The Theory of electric and Magnetic Susceptibilities.*— Oxford, 1952; *Solid State Physics* / Eds R. Kubo, T. Nagamiya.— New York: McGraw-Hill, 1969.

Физическая причина различия в магнитных свойствах редкоземельных элементов и элементов переходных металлов связана с взаимодействием ионов с их окружением. Эти взаимодействия в первом приближении можно рассматривать как результат влияния кристаллического поля, т. е. электростатического поля, создаваемого зарядами ионов, окружающими данный ион. В случае редкоземельных элементов их частично заполненные $4f$ -оболочки находятся глубоко внутри иона (внешними для этих оболочек являются $5s$ - и $5p$ -электроны), и влияние электрического поля, создаваемого другими ионами кристалла, оказывается малосущественным. В случае же ионов переходных металлов их частично заполненные $3d$ -оболочки находятся достаточно далеко от ядра, и влияние на них кристаллического окружения становится заметным, что приводит к частичному нарушению правил Хунда.

Таблица 11.3. Число магнетонов p для ионов группы железа*

Элемент и степень ионизации	Электронная конфигурация d -оболочки	Основной терм	p (расчетное)		p (экспери- ментальное)
			$(J = S)$	$(J = L \pm S)$	
Ti ³⁺	$3d_1$	$^2D_{3/2}$	1,73	1,55	—
V ⁴⁺	$3d_1$	$^2D_{3/2}$	1,73	1,55	1,8
V ³⁺	$3d_2$	$^3F_2$	2,83	1,63	2,8
V ²⁺	$3d_3$	$^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,8
Cr ³⁺	$3d_3$	$^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,7
Mn ⁴⁺	$3d_3$	$^4F_{3/2}$	3,87	0,77	4,0
Cr ²⁺	$3d_4$	$^5D_0$	4,90	0	4,8
Mn ³⁺	$3d_4$	$^5D_0$	4,90	0	5,0
Mn ²⁺	$3d_5$	$^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe ³⁺	$3d_5$	$^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe ²⁺	$3d_6$	$^5D_4$	4,90	6,70	5,4
Co ²⁺	$3d_7$	$^4F_{9/2}$	3,87	6,54	4,8
Ni ²⁺	$3d_8$	$^3F_4$	2,83	5,89	3,2
Cu ²⁺	$3d_9$	$^2D_{5/2}$	1,73	3,55	1,9

* Данные взяты из работ: *Van Vleck J. H.* The Theory of electric and Magnetic Susceptibilities.— Oxford, 1952; Solid State Physics / Eds R. Kubo, T. Nagamiya.— New York: McGraw-Hill, 1969.

11.3. Адиабатическое размагничивание

Для практического получения сверхнизких температур используется *метод адиабатического размагничивания системы* парамагнитных ионов. Метод используется при таких температурах, когда теплоемкость магнитной системы оказывается доминирующим вкладом в полную теплоемкость вещества.

Из выражения (11.32) для свободной энергии системы парамагнитных ионов видно, что свободная энергия является только функцией произведения $\beta \cdot B$ ($\beta = 1/(k_B T)$):

$$F = \frac{1}{\beta} \Phi(\beta B). \quad (11.39)$$

Энтропия системы определяется выражением

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = k_B (-\Phi(\beta B) + \beta B \Phi') \quad (11.40)$$

и зависит только от величины βB . Из этого следует, что если в адиабатических условиях, т. е. при фиксированном значении

энтропии, уменьшать значение внешнего поля, приложенного к спиновой системе, то пропорционально уменьшению поля будет

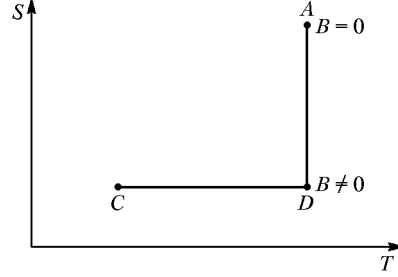


Рис. 11.1. Схема цикла адиабатического размагничивания. Из начального состояния A система изотермически переводится в D с $B \neq 0$. Далее поле уменьшается до нуля адиабатически ($S = \text{const}$)

уменьшаться температура системы. Схема такого цикла показана на рис. 11.1.

11.4. Магнитная восприимчивость металлов. Парамагнетизм Паули

Электроны проводимости, в отличие от электронов частично заполненных оболочек, не являются локализованными в пространстве. Вместе с тем из-за принципа Паули нельзя считать, что они взаимодействуют с внешним полем независимо друг от друга. Электрон имеет спин, равный $1/2$. Если бы электроны были независимы и не подчинялись принципу Паули, то для N электронов, также как и в случае атомов с незаполненной электронной оболочкой, полная намагниченность определялась бы функцией Бриллюэна (11.34). Для спина $1/2$

$$M_e = N\mu_B \text{th} \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right). \quad (11.41)$$

При $\mu_B B / (k_B T) \ll 1$ приближенно выполняется

$$M_e \approx \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B. \quad (11.42)$$

Однако не все электроны проводимости имеют возможность менять ориентацию собственного спина под действием внешнего поля, поскольку большинство состояний ниже уровня Ферми со спинами, параллельными магнитному полю, уже заняты. И только часть электронов проводимости вблизи поверхности Ферми имеет возможность менять ориентацию под действием внешнего магнитного поля. Доля таких электронов пропорциональна отношению

температуры к температуре Ферми. Следовательно, вместо (11.42) имеем

$$M_e \approx \frac{N \mu_B^2}{k_B T_F} B. \quad (11.43)$$

Эта качественная зависимость, полученная для проводящих парамагнетиков, соответствует *парамагнитной намагниченности Паули*.

Парамагнитная восприимчивость Паули электронов проводимости практически не зависит от температуры при температурах, много меньших температуры Ферми.

Вычислим эту восприимчивость для свободного электронного газа. Пусть $D_{\pm}(\varepsilon)$ — плотность уровней электронов с параллельными и антипараллельными внешнему полю спинами. В отсутствие поля $D_{\pm}(\varepsilon) = 1/2(D(\varepsilon))$, а $D(\varepsilon)$ определяется (8.101):

$$D_+(\varepsilon) = \frac{1}{2}D(\varepsilon + \mu_B B), \quad (11.44)$$

$$D_-(\varepsilon) = \frac{1}{2}D(\varepsilon - \mu_B B). \quad (11.45)$$

Число электронов в единице объема мы можем определить так:

$$n_+ = \int_0^{\infty} D_+(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (11.46)$$

$$n_- = \int_0^{\infty} D_-(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (11.47)$$

где $f(\varepsilon)$ — функция распределения Ферми–Дирака, $n = n_+ + n_-$ — концентрация электронов в единице объема.

Так как энергия $\mu_B B$ даже в сильных полях много меньше энергии Ферми, мы можем использовать разложения в ряд:

$$D_{\pm}(\varepsilon) = \frac{1}{2}D(\varepsilon) \pm \frac{1}{2}\mu_B B D'(\varepsilon), \quad (11.48)$$

$$n_{\pm} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \pm \frac{1}{2}\mu_B B \int_0^{\infty} D'(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (11.49)$$

где $D'(\varepsilon) = dD(\varepsilon)/d\varepsilon$. Тогда намагниченность электронов проводимости определяется соотношением

$$M_e = \mu_B (n_+ - n_-). \quad (11.50)$$

Для вычисления концентрации электронов используем формулу:

$$n = \int_0^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (11.51)$$

Химический потенциал имеет значение $\mu \approx \varepsilon_F$, как и в нулевом поле.

Выражение для намагниченности имеет вид

$$M_e = \mu_B^2 B \int_0^{\infty} D'(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (11.52)$$

или, после интегрирования по частям, получаем

$$M_e = \mu_B^2 B \int_0^{\infty} D(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial(\varepsilon)} \right) d\varepsilon. \quad (11.53)$$

При $T = 0$ из (11.53) следует

$$M_e = \mu_B^2 B D(\varepsilon_F). \quad (11.54)$$

Для свободных электронов, как следует из (8.101) и (8.89), $D(\varepsilon_F) = m_0 k_F^2 / (\pi^2 \hbar^2)$, и магнитная восприимчивость Паули будет иметь значение

$$\chi_P = \left(\frac{e^2}{2\pi \hbar c} \right)^2 (a_0 k_F) \approx 10^{-4}. \quad (11.55)$$

Видно, что парамагнитная восприимчивость Паули имеет тот же порядок, что и диамагнитная восприимчивость.

Задачи

11.1. Рассчитать молярную диамагнитную восприимчивость атомарного водорода.

11.2. Применяя правила Хунда, получить основное состояние ионов Sm^{3+} , Co^{2+} , Tm^{3+} .

11.3. Найти магнитный момент, приходящийся на атом ОЦК железа (в магнетонах Бора), если период решетки $2,86 \text{ \AA}$, а намагниченность $2 \cdot 10^5 \text{ Гс}$.

11.4. Найти населенность уровней и величину намагниченности парамагнитного одноатомного газа, если $N = 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $H = 25 \text{ кЭ}$, $T = 4 \text{ К}$, $L = 0$, $S = 1/2$. Полагая, что большинство атомов находится в наименьшем энергетическом состоянии, определить магнитную восприимчивость.

11.5. Получить выражение для магнитной восприимчивости порошка, состоящего из ориентированных произвольным образом кристаллитов, если главные восприимчивости кристалла (восприимчивости в направлениях $[100]$, $[010]$, $[001]$) — χ_1 , χ_2 , χ_3 .

Г л а в а 12

МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫЕ СТРУКТУРЫ

12.1. Ферромагнитное упорядочение

Ферромагнетиками называются вещества, которые имеют спонтанный магнитный момент даже в отсутствие магнитного поля. Это означает, что в таких веществах элементарные магнитные моменты отдельных ионов ориентированы параллельно друг другу. Для того, чтобы в кристалле, содержащем атомы или ионы с отличным от нуля спиновым моментом, возникла спонтанная намагниченность, должны существовать достаточно сильные взаимодействия между этими моментами, способствующие их магнитному упорядочению. Существует два основных типа таких взаимодействий: классическое *диполь-дипольное взаимодействие* между двумя магнитными моментами и *обменное взаимодействие*. Диполь-дипольное взаимодействие обусловлено магнитными полями, которые создаются магнитными моментами атомов, окружающими данный атом. Это взаимодействие всегда существует в веществах, содержащих атомы или ионы с отличными от нуля магнитными моментами, независимо от того, спиновые это моменты или орбитальные.

Оценим энергию диполь-дипольного взаимодействия двух магнитных моментов, находящихся на расстоянии r друг от друга:

$$E = \frac{1}{r^3} \left(\boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \mathbf{r})}{r^2} \right). \quad (12.1)$$

Магнитные моменты атомов имеют величину $\mu_1 \approx \mu_2 \approx g\mu_B \approx \approx e\hbar/(m_0c)$. Поэтому оценка значения энергии диполь-дипольного взаимодействия такова:

$$E_{\text{д-д}} \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \frac{13,6}{(137)^2} \left(\frac{a_0}{r} \right) \text{ эВ}, \quad (12.2)$$

где a_0 — радиус Бора. Типичные расстояния между магнитными атомами в кристалле составляют значения $a \approx 2 \text{ \AA}$, и оценка энергии диполь-дипольного взаимодействия дает $E_{\text{д-д}} \approx 10^{-4} \text{ эВ}$.

Из этой оценки видно, что диполь-дипольные взаимодействия между магнитными моментами могут способствовать их взаимной упорядоченной ориентации только при очень низких температурах — около 1 К. Однако, в реальных веществах с упорядоченной магнитной структурой ферромагнитное, ферримагнитное и антиферромагнитное состояния возникают и при высоких температурах в несколько сотен кельвинов. В табл. 12.1 даны температуры фазовых переходов в некоторых ферромагнетиках (T_C), ферри- (T_{Cf}) и антиферромагнетиках (T_N).

Т а б л и ц а 12.1. Температуры фазовых переходов в ферромагнитное T_C , ферримагнитное T_{Cf} и антиферромагнитное T_N состояния

Вещество	T_C , К	T_{Cf} , К	T_N , К
Ni	631		
Co	1403		
Fe	1043		
Fe ₃ O ₄		847	
NiFe ₂ O ₄		870	
3Cd ₂ O ₃ · 5Fe ₂ O ₃		564	
MnTiO ₃			41
FeS			598
CrCl ₃			17

Второй тип взаимодействия между магнитными ионами, а именно, обменное взаимодействие, приводит к возникновению магнитоупорядоченных структур в кристаллах. Обменные взаимодействия имеют электростатическую природу, и вследствие действия принципа Паули электростатическая энергия взаимодействия двух электронов зависит от взаимной ориентации их магнитных моментов.

Рассмотрим влияние принципа Паули на магнитные эффекты на примере двухэлектронной системы, гамильтониан которой не зависит от спиновых переменных:

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m_0}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + V(r_1, r_2)\psi = E\psi. \quad (12.3)$$

Поскольку в (12.3) нет зависимости от спиновых переменных, полная волновая функция может быть представлена в виде произведения волновой функции ψ , которая является решением уравне-

ния (12.3), на любую комбинацию из спиновых состояний двух электронов — $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\downarrow\rangle$. Имеются четыре линейные комбинации:

Состояние	Полный спин S	Проекция спина S_z
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$	0	0
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$	1	0
$ \uparrow\uparrow\rangle$	1	1
$ \downarrow\downarrow\rangle$	1	-1

Состояние в верхней строке называется *синглетным*. Три нижние строки образуют *триплетное состояние*.

Синглетное состояние антисимметрично относительно обмена спином электронов. Триплетное состояние — симметрично. Согласно принципу Паули, полная волновая функция системы должна быть антисимметрична относительно одновременной перестановки спиновых и пространственных переменных. Таким образом, если функция ψ — решение (12.3) — симметрична относительно перестановки пространственных переменных (энергия этого состояния E_s), то спиновое состояние системы двух электронов является триплетным. И наоборот, если ψ антисимметрична (энергия этого состояния E_t), то спиновое состояние — синглетное. Какое состояние реализуется в конкретной системе, определяется знаком разности энергий триплетного E_t и синглетного E_s состояний гамильтониана (12.3).

Для молекулы водорода разность $E_s - E_t$, вычисленная в *приближении Гайтлера–Лондона*, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(E_s - E_t) = & \int dr_1 dr_2 |\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)| \times \\ & \times \left(\frac{e^2}{|r_1 - r_2|} + \frac{e^2}{|R_1 - R_2|} - \frac{e^2}{|r_1 - R_1|} - \frac{e^2}{|r_2 - R_2|} \right) |\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)|, \end{aligned} \quad (12.4)$$

где R_1 , R_2 и r_1 , r_2 — координаты протонов и электронов соответственно, и $\psi_i(r)$ — волновая функция основного состояния отдельного атома водорода, находящегося в точке R_j . Правая часть (12.4) представляет собой матричный элемент потенциалов взаимодействия между состояниями, когда два электрона меняются местами. Поэтому интеграл в (12.4) называется *обменным интегралом*.

Определим теперь зависимость спинового состояния двухэлектронной системы от разности энергий синглетного и триплетного

состояний. Когда атомы находятся далеко друг от друга, они не взаимодействуют, и основное состояние соответствует двум независимым атомам. Это состояние четырехкратно вырождено. При сближении атомов в результате взаимодействия появляется расщепление четырехкратно вырожденного уровня $E_s \pm E_t$. Расщепление мало по сравнению с другими возбужденными состояниями системы, и последними можно пренебречь, т. е. описывать состояния молекулы водорода только линейными комбинациями четырех низших по энергии состояний. Для описания этих состояний строится оператор, который называется *спиновым гамильтонианом*, и собственные значения которого совпадают с этими низкими по энергии собственными значениями исходного гамильтониана, не содержащего спиновых переменных. Оператор спина каждого электрона удовлетворяет равенству $S_i^2 = S(S + 1) = 3/4$ (S — величина спина). Для полного спина получим:

$$S^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2. \quad (12.5)$$

Тогда оператор $\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$ для синглетного ($S = 0$) состояния имеет собственное значение $-3/4$, а для триплетного ($S = 1$) — $+1/4$. Поэтому оператор

$$H = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 \quad (12.6)$$

имеет собственные значения E_s для синглетного состояния и E_t для каждого из триплетных состояний. Этот оператор называется *спиновым гамильтонианом*. Обозначая $J = (E_s - E_t)$ и опуская константы, запишем (12.6) в виде

$$H = -J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2, \quad (12.7)$$

где J называется *обменной константой*.

Для системы из большого числа частиц ($N \sim 10^{23}$) спиновый гамильтониан уже нельзя вывести таким простым способом, как для системы из двух частиц. Но принято считать, что для системы, состоящей из большого числа частиц, сложную информацию о конфигурации низкоэнергетических уровней можно описать в компактной форме спиновым гамильтонианом, который называется *гамильтонианом Гейзенберга*:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - g\mu_B B \sum_i S_i^z, \quad (12.8)$$

где S_i , S_i^z — операторы полного спина и его z -компоненты, индексы i , j нумеруют узлы кристаллической решетки, в которых расположены ионы с отличными от нуля моментами, J_{ij} — обменный интеграл между ионами в узлах i и j .

Для качественного описания свойств магнитной системы с гамильтонианом (12.8) используется *приближение среднего* или *молекулярного поля*, предложенное Вейссом.

Для простоты в (12.8) ограничимся взаимодействиями i -го спина только с его ближайшими соседями. Пусть такие взаимодействия определяются одной обменной константой J . Выделим в (12.8) члены, содержащие i -й узел:

$$H_i = -\frac{1}{2}JS_i \sum_{j \neq i} S_j - g\mu_B B S_i, \quad (12.9)$$

Это выражение описывает энергию i -го спина в поле, которое является суммой магнитного поля $\mathbf{B}$ и некоего эффективного поля, создаваемого окружающими i -й спин соседними спинами. Эффективное поле является оператором и сложным образом зависит от конфигурации спинов, расположенных в узлах кристаллической решетки. Приближение среднего (молекулярного) поля заключается в замене операторов S_i , стоящих под знаком суммы в (12.9), их средними значениями. В термодинамическом равновесии выполняется:

$$H_i^{\text{мп}} = - \left(\frac{1}{2}J \sum_j \langle S_j \rangle + g\mu_B B \right) S_j \quad (12.10)$$

и, поскольку все узлы решетки эквивалентны, (12.10) упрощается:

$$H_i^{\text{мп}} = - \left(\frac{1}{2}Jz \langle S_j \rangle + g\mu_B B \right) S_j, \quad (12.11)$$

где z — число ближайших соседей в кристаллической решетке.

В случае ферромагнетика средние значения всех спинов одинаковы и поэтому могут быть выражены через намагниченность образца так:

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{V}{N} \frac{\mathbf{M}}{g\mu_B}, \quad (12.12)$$

тогда эффективное поле принимает вид

$$\mathbf{B}_{\text{эфф}} = \mathbf{B} + \gamma \mathbf{M}, \quad (12.13)$$

где $\gamma = Jz\mu_B^2/g^2$.

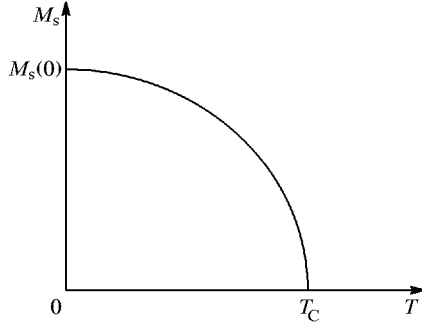
Таким образом, в приближении среднего поля магнитные атомы или ионы в веществе можно рассматривать как свободные парамагнитные ионы, находящиеся в эффективном магнитном поле, которое зависит от средней намагниченности вещества. В этом случае для расчета намагниченности и других свойств ферромагнетика можно воспользоваться результатами, полученными в главе 11, заменив магнитное поле $\mathbf{B}$ на сумму $\mathbf{B} + \gamma \mathbf{M}$.

Пусть поле $\mathbf{B} = 0$. Для намагниченности получается самосогла-
сованное уравнение, поскольку при этом аргумент функции Брил-
люэна (11.34) содержит намагниченность. При $T = 0$ функция
Бриллюэна равна единице, и спонтанная намагниченность еди-
ницы объема равна:

$$M_s(0) = \frac{N}{V} g s \mu_B. \quad (12.14)$$

Эта величина называется намагниченностью *насыщения*.

Зависимость M_s от температуры можно определить из уравне-
ния (11.33), подставив в него вместо поля $\mathbf{B}$ величину $\gamma \mathbf{M}$. При
повышении температуры спонтанная намагниченность уменьша-
ется и при некоторой темпера-
туре, называемой *температу-
рой Кюри*, она исчезает, и ве-
щество становится парамагнит-
ным. Температуру T_C можно
найти из (11.37), заменяя $\mathbf{B}$ на
 $\gamma \mathbf{M}$ и $j(j+1)$ на $s(s+1)$:



$$T_C = \frac{J z s(s+1)}{3k_B}. \quad (12.15)$$

Рис. 12.1. Зависимость спонтанной на-
магниченности от температуры

Магнитная восприимчивость $\chi = M/B$ может быть найдена
из той же формулы (11.37) с за-
меной $\mathbf{B}$ на $\gamma \mathbf{M}$ и $j(j+1)$ на $s(s+1)$. При $T > T_C$ в парамагнитной
фазе магнитная восприимчивость ферромагнетиков подчиняется
закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (12.16)$$

где $C = g^2 s(s+1) \mu_B^2 / 3k_B$.

Зависимость спонтанной намагниченности вблизи температу-
ры Кюри можно получить, разлагая функцию Бриллюэна при внеш-
нем поле, равном нулю, вплоть до членов третьего порядка малости:

$$B_s(x) = \frac{(2s+1)^2 - 1}{(2s)^2} \frac{x}{3} - \frac{(2s+1)^4 - 1}{(2s)^4} \frac{x^3}{45} + \dots, \quad (12.17)$$

тогда для приведенной намагниченности $\sigma = M/(N g \mu_B s)$ имеем:

$$\sigma^2 = \frac{10}{3} \frac{(s+1)^2}{(s+1)^2 + s^{-2}} \frac{T_C - T}{T_C}, \quad \frac{T_C - T}{T_C} \ll 1. \quad (12.18)$$

При низких температурах ($T \approx 0$ К) зависимость от температуры можно получить, пользуясь разложением функции Бриллюэна (11.34) в виде

$$\sigma = 1 - \frac{1}{s} \exp \left(-\frac{3}{s+1} \frac{T_c}{T} \right) + \dots \quad (12.19)$$

Этот результат находится в противоречии с зависимостью

$$\sigma = 1 - T^{3/2}, \quad (12.20)$$

полученной в более строгой теории спиновых волн и подтвержденной экспериментально. Зависимость (12.20) носит наименование *закона Блоха*.

12.2. Ферримагнетики

В предыдущем разделе был рассмотрен случай, когда локальные магнитные моменты в твердом теле имеют одинаковую величину, и в результате положительного обменного взаимодействия в веществе ниже критической температуры появляется спонтанная намагниченность. *Антиферромагнитные* вещества отличаются от ферромагнитных антипараллельной ориентацией спинов соседних одинаковых ионов. У таких веществ атомы (ионы) с противоположно ориентированными спинами образуют взаимопроникающие кристаллические подрешетки, построенные из одинаковых атомов и различающиеся ориентацией спина, как это показано на рис. 12.2.

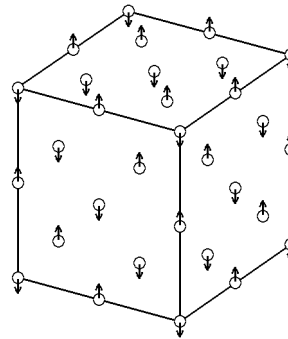


Рис. 12.2. Идеализированная магнитная структура CaO

Ферримагнетики отличаются от ферромагнетиков и антиферромагнетиков во многих отношениях. Для них, как и для антиферромагнетиков, характерно существование спонтанно намагниченных подрешеток. Однако, если в антиферромагнетиках подрешетки одинаковы в кристаллографическом отношении и различаются только ориентацией магнитных моментов, в ферримагнитных веществах подрешетки, как правило, неэквивалентны как в кристаллографическом отношении, так и в отношении величин магнитных моментов. Различие в величинах намагниченностей подрешеток приводит к отличной от нуля нескомпенсированной намагниченности вещества. В этом отношении ферримагнетики обладают свойствами, напоминающими свойства ферромагнетиков, но, с другой стороны, из-за наличия в них

подрешеток с антипараллельными ориентациями спинов ферри-магнетики близки к антиферромагнетикам. Модель ферримагнитного упорядочения (и, как частный случай, антиферромагнитного) была впервые предложена Неелем путем введения в рассмотрение подрешеток с взаимно антипараллельной ориентацией образующих эти подрешетки магнитных моментов.

В простейшем случае двух подрешеток A и B , однородных по внутреннему устройству, предполагается, что на магнитные ионы, образующие подрешетку A , действует эффективное поле соседних ионов из подрешетки B . Подрешетки A и B могут отличаться, в общем случае, как сортом магнитных ионов, так и числом ионов, содержащихся в каждой подрешетке. Парциальные намагниченности подрешеток обозначим M_A и M_B . В приближении среднего поля, при взаимодействии только между ближайшими соседями, молекулярные поля, действующие, соответственно, на ионы подрешеток A и B , записываются в виде

$$B_A = \gamma_{AB} M_B, \quad (12.21)$$

$$B_B = \gamma_{BA} M_A, \quad (12.22)$$

где $\gamma_{AB} = \gamma_{BA} = \mu_B^2 J z / (g_A g_B)$.

Рассмотрим случай отрицательной величины константы обменного взаимодействия ($J < 0$). Молекулярные поля B_A и B_B действуют на ионы подрешеток, как и внешнее поле, в результате имеем:

$$M_A = M_{0A} B_{sA}(x) = M_{0A} B_{sA} \left(\frac{g_a s_a \mu_B (B + B_A)}{k_B T} \right), \quad (12.23)$$

$$M_B = M_{0B} B_{sB}(y) = M_{0B} B_{sB} \left(\frac{g_b s_b \mu_B (B + B_B)}{k_B T} \right), \quad (12.24)$$

здесь M_{0A} и M_{0B} — намагниченности подрешеток при $T = 0$, $B_{sA}(B_{sB})$ — функция Бриллюэна (11.34) подрешетки $A(B)$. Намагниченность всего кристалла получается векторным суммированием (12.23) и (12.24):

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B. \quad (12.25)$$

Ввиду векторного характера величины $\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B$ при отсутствии внешнего поля вектор намагниченности подрешеток совпадает с вектором молекулярного поля, действующего на узел данной подрешетки. В основном состоянии, т.е. при $T = 0$, взаимная ориентация намагниченностей подрешеток определяется минимумом обменной энергии:

$$E_{\text{обмен}} = -\frac{1}{2}(M_A B_A + M_B B_B) = -\gamma_{AB} \mathbf{M}_A \mathbf{M}_B, \quad (12.26)$$

откуда следует, что при $\gamma_{AB} < 0$ энергетически выгодно состояние, при котором намагниченности подрешеток антипараллельны.

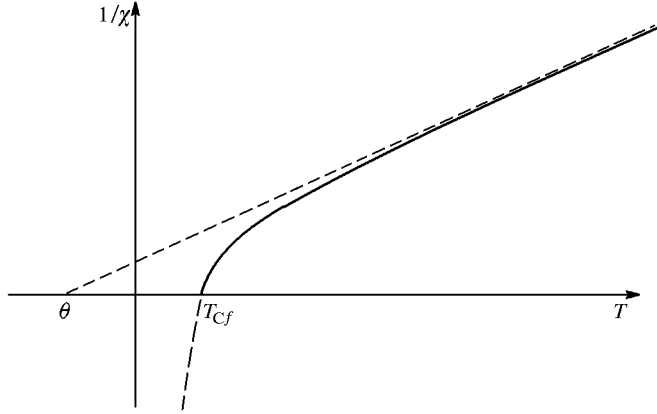


Рис. 12.3. Зависимость магнитной восприимчивости антиферримагнетика. Асимптота — $1/\chi_a = (T - \theta)/C$, $\theta = -T_{Cf}$

Температуру фазового перехода T_C и парамагнитную восприимчивость при $T > T_C$ можно получить, разлагая функции Бриллюэна в (12.23) и (12.24) в ряд:

$$M_A = \left(\frac{C_A}{T} \right) (B + \gamma_{AB} M_B), \quad (12.27)$$

$$M_B = \left(\frac{C_B}{T} \right) (B + \gamma_{AB} M_A), \quad (12.28)$$

где C_A, C_B — отнесенные к единице объема константы Кюри ионов A и B :

$$C_\alpha = \frac{g_\alpha^2 s_\alpha (s_\alpha + 1) \mu_B^2}{3k_B}, \quad \alpha = A, B. \quad (12.29)$$

При $B = 0$ из (12.27) и (12.28) получается система из двух однородных уравнений, которая будет иметь нетривиальное решение, если ее определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} T_{Cf} & -\gamma_{AB} C_A \\ \gamma_{AB} C_B & -T_{Cf} \end{vmatrix} = 0, \quad (12.30)$$

откуда находим:

$$T_{Cf} = \gamma_{AB} (C_A C_B)^{1/2}. \quad (12.31)$$

Определив из (12.27), (12.28) $M = M_A + M_B$, получаем восприимчивость кристалла:

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{B} = \frac{(C_A + C_B)T + 2C_A C_B \gamma_{AB}}{T^2 - T_{cf}^2}. \quad (12.32)$$

Нелинейное поведение обратной восприимчивости $1/\chi$ как функции температуры является важным свойством ферримагнетиков, ее зависимость представлена на рис. 12.3.

12.3. Антиферромагнетики

Частным случаем ферримагнитного упорядочения является антиферромагнитное упорядочение, когда узлы взаимопроникающих подрешеток заняты атомами одного сорта. В этом случае имеем:

$$\gamma_{AB} = \gamma = \frac{\mu_B^2 J z}{g^2}, \quad (12.33)$$

$$C_A = C_B = C = \frac{g^2 s(s+1) \mu_B^2}{k_B}. \quad (12.34)$$

В отсутствие внешнего магнитного поля $M_A = -M_B$ при всех температурах. Температура фазового перехода, называемая *температурой Нееля*, равна

$$T_N = \gamma C. \quad (12.35)$$

Парамагнитная восприимчивость при $T > T_N$ может быть получена из (12.32):

$$\chi = \frac{2CT + 2C^2 \gamma}{T^2 - \gamma^2 C^2} = \frac{2C}{T + T_N}, \quad (12.36)$$

т.е. линейно зависит от температуры в парамагнитной фазе.

Ниже температуры Нееля в антиферромагнитной фазе необходимо различать два случая: когда внешнее магнитное поле пер-

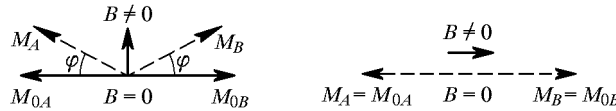


Рис. 12.4. Два случая взаимной ориентации векторов намагниченности и магнитного поля для антиферромагнетика

пендикулярно направлению намагниченности подрешетки, и когда поле параллельно вектору намагниченности подрешетки. В первом

случае отклик антиферромагнетика характеризуется восприимчивостью $\chi_{\perp}$, во втором $\chi_{\parallel}$. Качественно поведение восприимчивостей $\chi_{\perp}$ и $\chi_{\parallel}$ можно выяснить из простых соображений, руководствуясь рис. 12.4. Когда внешнее поле перпендикулярно векторам намагниченностей подрешеток, эти векторы поворачиваются на некоторый угол φ . При этом плотность магнитной энергии можно записать

$$\begin{aligned} E &= \gamma(\mathbf{M}_A \mathbf{M}_B) - \mathbf{B}(\mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B) \approx \\ &\approx -\gamma M^2 \cos 2\varphi - 2BM \sin \varphi \approx \gamma M^2(1 - 2\varphi^2) - 2BM\varphi. \end{aligned} \quad (12.37)$$

Из условия минимума энергии $\partial E / \partial \varphi = 0$ можно найти $\varphi = B / (2\gamma M)$, и в результате имеем:

$$\chi_{\perp} = \frac{\mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B}{B} = \frac{2M \sin \varphi}{B} \approx \frac{2M\varphi}{B} = \frac{1}{\gamma}. \quad (12.38)$$

Когда внешнее магнитное поле параллельно векторам намагниченности подрешеток, угол между этими векторами не меняется,

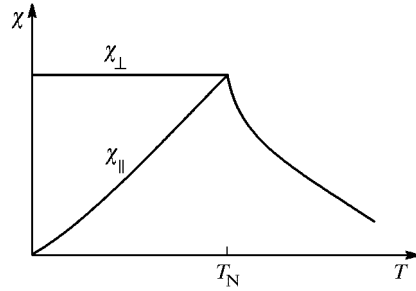


Рис. 12.5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетика

а при $T = 0$ не меняется и величина магнитного момента, так как в основном состоянии она достигает своего максимального значения. Таким образом, выполняется:

$$\chi_{\parallel}(0) = 0. \quad (12.39)$$

Качественная зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетика показана на рис. 12.5.

12.4. Ферромагнитные домены

В макроскопических образцах материалов с ферромагнитной упорядоченной структурой даже при температурах, много меньших температуры Кюри–Вейсса, измеряемая полная намагниченность значительно меньше суммы магнитных моментов ионов.

Однако во внешнем магнитном поле образец может быть намагничен, и его намагниченность будет близка к сумме магнитных моментов ионов.

Такое явление связано с тем, что в ферромагнитном состоянии макроскопический образец разбивается на *домены* — области, в которых спонтанная намагниченность имеет различные направления (рис. 12.6). Размеры этих областей, с одной стороны,

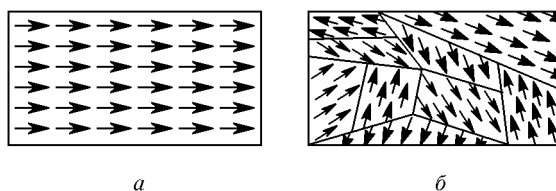


Рис. 12.6. Взаимная ориентация магнитных моментов в случаях однородно намагниченного образца (слева) и доменной структуры (справа)

много больше микроскопических расстояний между взаимодействующими магнитными ионами, с другой — много меньше размера образца. Физическая причина образования доменов в ферромагнитном кристалле связана с наличием диполь-дипольных взаимодействий между магнитными ионами. Эти взаимодействия, как уже отмечалось выше, на несколько порядков меньше обменных взаимодействий. Но последние очень быстро спадают с расстоянием (в большинстве случаев — экспоненциально), а дипольные силы являются дальнедействующими — они обратно пропорциональны кубу расстояния. В результате в макроскопическом образце при параллельной ориентации магнитных моментов всех ионов дипольная энергия оказывается существенной, и такая параллельная ориентация становится энергетически невыгодной.

Диполь-дипольная энергия понижается при разбиении кристалла на однородно намагниченные домены, в которых направления намагниченности отличаются. При этом на границах доменов, так называемых *доменных стенках*, обменные взаимодействия увеличивают энергию. Но, если размеры доменов много больше размеров доменной стенки, образование доменов будет энергетически выгодным, несмотря на проигрыш в обменной энергии.

В реальных ферромагнитных веществах этот тонкий энергетический баланс уменьшения дипольной энергии и увеличения обменной энергии на границах доменов приводит к достаточно сложной доменной структуре, и под действием даже малых внешних магнитных полей размеры доменов и ориентация намагниченности в них могут изменяться существенным образом. Кроме того, в кристаллах при взаимодействии магнитных ионов с кристаллическим полем энергия спинов зависит не только от их взаимной ориентации, но и от ориентации относительно кристаллографиче-

ских осей. Часть этой энергии называется *энергией анизотропии* и во многих случаях при описании свойств реальных кристаллов ее необходимо учитывать в спиновом гамильтониане (рассмотренный выше спиновый гамильтониан является изотропным). Энергия анизотропии может оказывать существенное влияние на доменную структуру вещества и ее отклик на воздействие внешнего магнитного поля.

Существование доменов оказывает влияние на процессы намагничивания и перемагничивания ферромагнитных материалов. В отсутствие внешнего магнитного поля ферромагнитный образец в равновесном состоянии не имеет результирующей намагниченности:

$$\sum_i M_s V_i \cos \theta_i = 0, \quad (12.40)$$

где V_i — объем i -го домена, θ_i — угол между намагниченностью i -го домена и любым фиксированным направлением в веществе.

Если к образцу приложить внешнее магнитное поле B , то образец начинает намагничиваться, и вдоль направления B появляется результирующий магнитный момент δM_B , который складывается из двух слагаемых:

$$\delta M_B = M_s \sum_i \cos \theta_i \delta V_i + M_s \sum_i V_i \delta(\cos \theta_i), \quad (12.41)$$

где δV_i обусловлено изменением объема i -го домена, а $\delta(\cos \theta_i)$ обусловлено изменением направления намагниченности в i -м домене. Оба эти процесса в реальных веществах имеют необратимый характер, т.е. при снятии внешнего магнитного поля система магнитных доменов не возвращается в первоначальное состояние.

Физическая причина необратимых изменений намагниченности ферромагнетиков при их намагничивании заключается в том, что их доменная структура зависит как от внутреннего строения и межатомных взаимодействий, так и от внешних условий, в частности, от величины приложенного внешнего поля. В случае не очень сильных магнитных полей в многодоменном образце существует, как правило, много равновесных метастабильных состояний, обладающих различными значениями термодинамического потенциала. Переход между этими состояниями затруднен наличием энергетических барьеров (т.е. максимумов термодинамического потенциала, разделяющих его относительные минимумы). И если высота этих потенциальных барьеров заметно больше характерных величин средней тепловой энергии $\sim k_B T$, то тепловые флуктуации не могут вызвать переходов системы между относительными минимумами потенциала.

Эта необратимость процессов намагничивания приводит к явлению *магнитного гистерезиса*, т.е. к неоднозначной зависимости (отставанию) намагниченности M ферромагнетика от внешнего поля B .

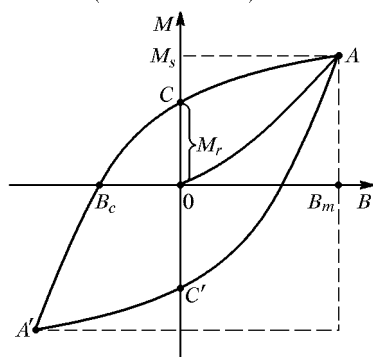


Рис. 12.7. Кривая намагничивания и петля гистерезиса в области слабых магнитных полей. OA — начальный участок; ACA' — нисходящая ветвь (отвечает уменьшению величины поля B); $A'C'A$ — восходящая ветвь (увеличение величины поля B)

Типичная кривая намагниченности и петля гистерезиса в слабых магнитных полях показана на рис. 12.7. Максимальная величина поля B_m соответствует намагниченности насыщения, M_r — величина остаточной намагниченности. Величина магнитного поля B_c , при котором намагниченность образца обращается в нуль, называется *коэрцитивной силой*.

Величины M_s , M_r , B_m , B_c существенно различаются в различных магнитных материалах. В табл. 12.2 приведены значения B_c и M_s для некоторых «магнитомягких» материалов.

Применения магнитных материалов весьма разнообразны. Магнитные сплавы применяют для изготовления сердечников трансформаторов для электро- и радиотехники, магнитопроводов для магнитов в лабораторных и технологических установках и в множестве других устройств. Рекордными значениями намагниченности обладают сплавы на основе Sm-Co . Ферродиелектрики (ферриты), благодаря малым потерям

Таблица 12.2. Магнитные характеристики отдельных веществ

Материал	Химический состав, вес. %	B_c , Э	$4\pi M_s$, Гс
Fe	0,05 примеси	0,01	21600
45-пермаллой	55 Fe; 45 Ni	0,3	16000
Супермаллой	16 Fe; 79 Ni; 5 Mo	0,002	7900

электромагнитного поля, широко применяются в высокочастотной электронике в качестве ВЧ трансформаторов, вентилях и др. Магнитные поликристаллические пленки служат основой для многочисленных устройств хранения информации: магнитных лент, дискет и жестких дисков («винчестеров») в компьютерной технике.

Задачи

12.1. Определить энергию взаимодействия магнитных диполей в случае, когда они лежат на одной прямой и в случае, когда диполи расположены на двух параллельных прямых. Расстояние между диполями r , магнитный момент равен магнетону Бора.

12.2. Почему нельзя объяснить природу ферромагнетизма взаимодействием магнитных диполей?

12.3. Найти температуру Нееля антиферромагнетика. Константа молекулярного взаимодействия материала равна $\mu_B Jg = 10^3$ эрг, а температура Кюри — 2 К.

12.4. Рассчитать относительную намагниченность железа при температурах 10, 20 и 50 К.

12.5. Рассчитать средние размеры домена в ферромагнитном кристалле, если толщина переходного слоя равна 20 межатомным расстояниям.

12.6. Определить коэрцитивную силу железа при произвольной ориентации в пространстве спонтанной намагниченности, если измерительное магнитное поле приложено вдоль оси третьего порядка.

Глава 13

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

13.1. Явление сверхпроводимости

Во многих металлах и сплавах и даже в сильно легированных полупроводниках при низких температурах наблюдается необычное явление: ниже некоторой критической температуры электрическое сопротивление материала неожиданно падает до нуля. Это явление было открыто в 1911 году Камерлинг-Оннесом в ртути и было названо *сверхпроводимостью*. Материалы, которые находятся в сверхпроводящем состоянии, обладают аномальными физическими свойствами. Перечислим некоторые из них.

1. Когда вещество находится в сверхпроводящем состоянии, незатухающий электрический ток в нем может существовать как угодно долго. По крайней мере, экспериментально такой незатухающий ток наблюдался в течение двух с половиной лет.

2. При критической температуре происходит фазовый переход из нормального в сверхпроводящее состояние. Теплоемкость вещества в точке фазового перехода испытывает скачок. А при понижении температуры теплоемкость электронного газа стремится к нулю не по линейному, как у нормальных металлов, а по экспоненциальному закону. Соответственно, значение энтропии в

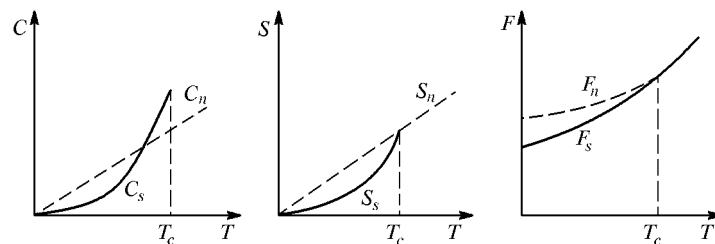


Рис. 13.1. Термодинамические параметры сверхпроводника: C — теплоемкость, S — энтропия, F — свободная энергия

сверхпроводящем состоянии ниже значения энтропии в нормальном состоянии. Этот факт свидетельствует о том, что сверхпроводящее состояние более упорядоченное, чем нормальное состояние металла (рис. 13.1).

3. Необычными оказываются и магнитные свойства вещества в сверхпроводящем состоянии. В 1933 году Мейснер и Оксенфельд обнаружили, что, если материал, обладающий сверхпроводящими свойствами и помещенный во внешнее магнитное поле, охладить ниже критической температуры, т.е. перевести его в сверхпроводящее состояние, то в этом состоянии магнитное поле будет выталкиваться из образца (рис. 13.2). Этот эффект называется *эффектом Мейснера*, и существование этого явления в сверхпроводнике указывает на то, что сверхпроводник является идеальным диамагнетиком. Но эффект Мейснера существует только до определенных величин приложенного магнитного поля.

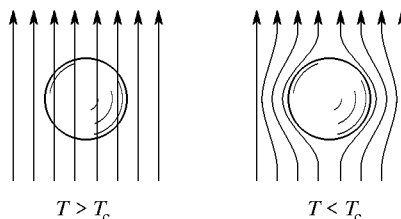


Рис. 13.2. Эффект Мейснера

Начиная с некоторого значения поля B_c , которое называется *критическим полем*, сверхпроводимость в веществе исчезает, и вещество становится нормальным металлом. То есть достаточно сильное магнитное поле разрушает сверхпроводимость.

Необходимо подчеркнуть, что свойства, перечисленные в пунктах 2 и 3, принципиально отличают сверхпроводник от идеального проводника. Если даже представить, что электроны в металле имеют бесконечную длину свободного пробега (в реальных веществах такого не бывает) и, следовательно, бесконечную проводимость, то это не приведет к аномальному поведению теплоемкости электронного газа и магнитных свойств металла.

Для понимания явления сверхпроводимости развиты два подхода. Многие важные физические свойства сверхпроводников удается описать на основе феноменологических уравнений. Причины же возникновения сверхпроводящего состояния выяснены в микроскопической теории электронов проводимости, взаимодействующих с колебаниями кристаллической решетки (фононами). Здесь следует отметить, что открытое в 1986 г. явление высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) еще не получило удовлетворительного объяснения на микроскопическом уровне.

В 1935 году Ф. Лондон и Г. Лондон установили простое соотношение между полями и токами и первыми исследовали то фундаментальное свойство сверхпроводника, что магнитное поле не проникает в металл в сверхпроводящем состоянии. Рассмотрим металл с простым параболическим законом дисперсии в зоне проводимости. Представим свободную энергию как сумму трех составляемых:

$$F = F_n - \int F_s d\mathbf{r} + E_{\text{кин}} + E_{\text{магн}}, \quad (13.1)$$

где F_n — энергия нормальной составляющей электронного газа, F_s — свободная энергия на единицу объема конденсированных электронов, $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия, связанная с незатухающими токами, а $E_{\text{магн}}$ — энергия локального магнитного поля $b(\mathbf{r})$. Кинетическая энергия равна:

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \int n_s m_0 v^2(r) d\mathbf{r}, \quad (13.2)$$

где n_s — число «сверхпроводящих» электронов в 1 см^3 , $v(r)$ — скорость дрейфа электронов в точке $\mathbf{r}$. Уравнение (13.2) записано при условии, что поле $b(r)$ и дрейфовая скорость электронов мало изменяются в пространстве. Скорость связана с плотностью тока $j_s(r)$:

$$n_s e v(r) = j_s(r). \quad (13.3)$$

Магнитная энергия определяется соотношением:

$$E_{\text{магн}} = \int \frac{b^2(r)}{8\pi} d\mathbf{r} \quad (13.4)$$

и поле $b(r)$ связано с $j_s(r)$ уравнением Максвелла:

$$\text{rot } \mathbf{b}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s(\mathbf{r}). \quad (13.5)$$

Таким образом, свободная энергия (13.1) представляется в виде

$$F = F_0 + \frac{1}{8\pi} \int \left(b^2(\mathbf{r}) + \mu_L^2 (\text{rot } \mathbf{b}(\mathbf{r}))^2 \right) d\mathbf{r} + F_n, \quad (13.6)$$

где $F_0 = \int F_s d\mathbf{r}$, $\mu_L = (m_0 c^2 / (4\pi n_s e^2))^{1/2}$ имеет размерность длины.

Минимизируем свободную энергию относительно распределения поля $b(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \delta F &= \frac{1}{4\pi} \int \left(\mathbf{b} \cdot \delta \mathbf{b} + \mu_L^2 \text{rot } \mathbf{b} \cdot \delta (\text{rot } \mathbf{b}(\mathbf{r})) \right) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int [\mathbf{b}(\mathbf{r}) + \mu_L^2 \text{rot rot } \mathbf{b}(\mathbf{r})] \delta \mathbf{b}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \end{aligned} \quad (13.7)$$

Отсюда находим, что конфигурация поля $\mathbf{b}(\mathbf{r})$ внутри образца, соответствующая минимуму свободной энергии, должна удовлетворять уравнению

$$\mathbf{b}(\mathbf{r}) + \mu_L^2 \text{rot rot } \mathbf{b}(\mathbf{r}) = 0. \quad (13.8)$$

Это уравнение называется *уравнением Лондонов*. Применим это уравнение к задаче о проникновении магнитного поля в образец. Рассмотрим простейшую геометрию: поверхность образца совпадает с плоскостью xy , и пространство с $z < 0$ является пустым (рис. 13.3). Тогда, помимо (13.8), есть уравнения Максвелла:

$$\operatorname{rot} \mathbf{b} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s, \quad (13.9)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{b} = 0. \quad (13.10)$$

1. Поле $\mathbf{b}$ параллельно оси z .

Из уравнения (13.9) следует, что $\partial \mathbf{b} / \partial z = 0$, т. е. локальное поле постоянно в пространстве. Поэтому из (13.10) $\operatorname{rot} \mathbf{b} = 0$ и $j_s = 0$. Подставив этот результат в (13.8), имеем $\mathbf{b}(\mathbf{r}) = 0$. Таким образом, поле $\mathbf{b}(\mathbf{r})$ не может быть направлено нормально к поверхности.

2. Поле тангенциально и направлено вдоль оси x . Тогда уравнение (13.10) удовлетворяется автоматически, а из уравнения (13.9) следует, что ток j_s направлен вдоль оси y :

$$\frac{db}{dz} = \frac{4\pi}{c} j_y, \quad (13.11)$$

и из уравнения (13.8) имеем:

$$\frac{dj_s}{dz} = \frac{n_s e^2}{m_0 c} b, \quad (13.12)$$

$$\frac{d^2 b}{dz^2} = \frac{b}{\mu_L^2}, \quad \mu_L^2 = \frac{m_0 c^2}{4\pi n_s e^2}. \quad (13.13)$$

Внутри сверхпроводника решение является экспоненциально убывающим:

$$b(z) = b(0) \exp(-z/\mu_L). \quad (13.14)$$

Таким образом, проникает в образец лишь на глубину μ_L .

Уравнение Лондонов (13.8) получено при условии, что скорость $v(\mathbf{r})$, и, следовательно, плотность сверхпроводящего тока являются медленно меняющимися функциями расстояния. Однако следует уточнить, на каких расстояниях эти функции меняются мало. Кроме длины проникновения магнитного поля вглубь образца, другой фундаментальной величиной в сверхпроводнике является *корреляционная* длина или *длина когерентности* ξ_0 . Именно на

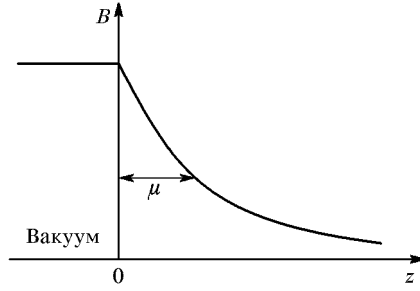


Рис. 13.3. К задаче о глубине проникновения поля

длине когерентности дрейфовая скорость электронов должна слабо меняться, чтобы было справедливо уравнение Лондонов. Понятие корреляционной длины и ее фундаментальной роли в свойствах сверхпроводников было введено в *феноменологической теории сверхпроводимости* Гинзбургом и Ландау в 1950 году. В этой теории вводится параметр порядка $\psi(r)$ такой, что выполняется:

$$\psi^*(r)\psi(r) = n_s(r), \quad (13.15)$$

и плотность свободной энергии $f_s(r)$ системы сверхпроводящих электронов представляется в виде разложения в ряд по этому параметру порядка:

$$f_s(r) = f_n + a|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi^4| + \frac{1}{4m_0} \left| \left(-i\hbar\nabla - 2\frac{eA}{c} \right) \psi \right|^2 + \frac{1}{8\pi} \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \nabla \times \mathbf{A}), \quad (13.16)$$

где $a = \alpha(T - T_c)/T_c$, T_c — температура перехода в сверхпроводящее состояние, α и β — неизвестные феноменологические константы, f_n — плотность свободной энергии нормальной составляющей, $\mathbf{A}$ — векторный потенциал. Множитель 2 при векторном потенциале учитывает тот факт, что в сверхпроводящем состоянии носителями заряда являются пары электронов.

Полная свободная энергия $F_s = \int f_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ минимизируется относительно вариации функции $\psi(r)$. Получим:

$$\begin{aligned} \delta f_s(\mathbf{r}) &= \\ &= -a\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{4m_0} \left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c} \right) \psi \times \left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c} \right) \delta\psi^* + \\ &- a\psi^* + \beta|\psi|^2\psi^* + \frac{1}{4m_0} \left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c} \right) \psi^* \times \left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c} \right) \delta\psi. \end{aligned} \quad (13.17)$$

После интегрирования по частям получаем:

$$\int d\mathbf{r} (\nabla\psi)(\nabla\delta\psi^*) = - \int d\mathbf{r} (\nabla^2\psi)\delta\psi^*. \quad (13.18)$$

В результате имеем:

$$\delta \int f_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int f_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int f_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (13.19)$$

где

$$f_1(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{4m_0} \left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c} \right)^2 - a + \beta|\psi|^2 \right) \psi d\psi^*,$$

$$f_2(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{4m_0} \left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c} \right)^2 - a + \beta|\psi|^2 \right) \psi^* d\psi.$$

Интеграл равен нулю, если выражение под интегралом равно нулю, и тогда имеем:

$$\left(\frac{1}{4m_0} \left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c} \right)^2 + a - \beta|\psi|^2 \right) \psi = 0, \quad (13.20)$$

и такое же комплексно-сопряженное уравнение. Эти соотношения называются *уравнениями Гинзбурга–Ландау*.

Минимизируя полную энергию $F_s = \int f_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ относительно вариации векторного потенциала и учитывая, что $\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = 4\pi\mathbf{j}/c$, получим выражение для плотности тока:

$$\mathbf{j} = -\frac{ie\hbar}{m_0}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^2}{m_0c}\psi^*\psi\mathbf{A}. \quad (13.21)$$

Уравнение (13.20) похоже на уравнение Шредингера, а уравнение (13.21) — это обычное квантово-механическое выражение для плотности тока частиц с массой $2m_0$ и зарядом $-2e$. В уравнения (13.21), (13.20) входят лишь два феноменологических параметра α, β , которые можно определить из двух экспериментальных данных, а потом с их помощью вычислить основные свойства данного сверхпроводника.

13.2. Длина когерентности

Найдем решение уравнения (13.20) в отсутствие внешнего поля, т.е. положим $\mathbf{A} = 0$. Тогда, в пренебрежении членом $\beta|\psi|^2$ для одномерного случая, уравнение Гинзбурга–Ландау сведется к виду

$$-\frac{\hbar^2}{4m_0} \frac{d^2\psi}{dx^2} = a\psi. \quad (13.22)$$

Решение этого уравнения пропорционально $\exp(ix/\xi_0)$, где $\xi_0 = (\hbar^2/(4m_0a))^{1/2}$.

С учетом члена $\beta|\psi|^2$ и при $\mathbf{A} = 0$ уравнение (13.22) принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{4m_0} \frac{d^2\psi}{dx^2} - a\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0. \quad (13.23)$$

Найдем решение с граничными условиями $\psi = 0$ при $x = 0$ (область нормального состояния) и $\psi = \psi_0$ при $x \rightarrow \infty$ (область сверхпроводящего состояния). Решение имеет вид

$$\psi(x) = \left(\frac{a}{\beta}\right)^{1/2} \text{th} \left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi_0}\right). \quad (13.24)$$

В глубине сверхпроводника мы имеем:

$$\psi_0 = \left(\frac{a}{\beta}\right)^{1/2}. \quad (13.25)$$

Это решение отвечает свободной энергии сверхпроводящего термодинамического состояния:

$$F_s = F_n - \frac{\alpha^2(T - T_c)}{T_c^2 \beta}. \quad (13.26)$$

Если теперь приложить магнитное поле, то оно не проникает вглубь сверхпроводника, так что энергия (13.26) не изменится. Энергия же магнитного поля в (13.1) окажется большой, потому что в присутствии сверхпроводника поле деформируется. Эта дополнительная энергия равна $B^2/8\pi$. Если же поле увеличить настолько, что проигрыш в магнитной энергии будет превышать выигрыш в свободной энергии (13.26), то металл перейдет в нормальное состояние. Его энергия во внешнем магнитном поле станет ниже. Таким образом:

$$F_s = F_n - \frac{a^2}{2\beta} = F_n - \frac{B_c^2}{8\pi}, \quad (13.27)$$

где B_c — критическое поле, разрушающее сверхпроводящее состояние:

$$B_c = \left(\frac{4\pi a^2}{\beta}\right)^{1/2}. \quad (13.28)$$

Глубина проникновения поля в сверхпроводник имеет значение:

$$\mu_L = \left(\frac{m_0 c^2 \beta}{16\pi e^2 a}\right)^{1/2}. \quad (13.29)$$

Безразмерный параметр ν

$$\nu = \frac{\mu_L}{\xi_0} = \left(\frac{m_0 c \beta}{4e\hbar\pi}\right)^{1/2}, \quad (13.30)$$

имеющий смысл отношения длины проникновения к корреляционной длине, является важной характеристикой сверхпроводника. По этой величине сверхпроводники различаются на сверхпроводники первого ($\nu < 1/\sqrt{2}$) и второго ($\nu > 1/\sqrt{2}$) рода (рис. 13.4).

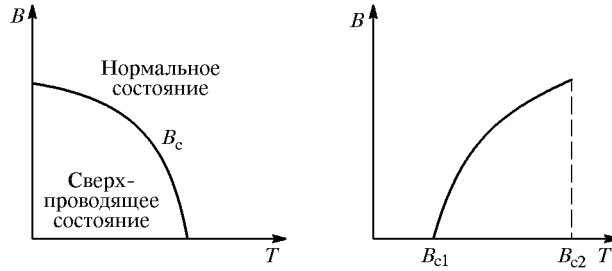


Рис. 13.4. Сверхпроводники первого и второго рода

В сверхпроводниках первого рода при полях меньше критического B_c , которое увеличивается при $T < T_c$ с понижением температуры, проникновение магнитного потока внутрь сверхпроводника не происходит. При полях больше критических сверхпроводник переходит в нормальное состояние.

В сверхпроводниках второго рода имеется два критических поля. При поле, меньшем нижнего критического значения B_{c1} , магнитный поток не проникает внутрь образца. Когда поле больше верхнего критического поля B_{c2} , весь образец переходит в нормальное состояние. При значениях $B_{c1} < B < B_{c2}$ происходит частичное проникновение поля в образец, в котором возникает сложная структура чередующихся областей с нормальными и сверхпроводящими типами проводимости.

13.3. Квантование магнитного потока

Запишем уравнение (13.21) для плотности сверхпроводящего тока в упрощенной форме, предполагая, что при данных термодинамических условиях модуль параметра порядка $|\psi|$ не меняется, а меняется в пространстве только его фаза:

$$\mathbf{j} = - \left(\frac{2e^2}{m_0 c} \mathbf{A} + \frac{\hbar c}{m_0} \nabla \psi \right) |\psi|^2. \quad (13.31)$$

Рассмотрим сверхпроводник в форме кольца (рис. 13.5). Проинтегрируем (13.31) по контуру, лежащему в глубине сверхпроводника и проходящему вокруг отверстия в кольце. Поскольку ток протекает только вблизи поверхности сверхпроводника, получим:

$$\oint \mathbf{j} d\mathbf{l} = \oint \left(\frac{2e^2}{m_0 c} \mathbf{A} - \frac{e\hbar}{m_0} \nabla \psi \right) |\psi|^2 d\mathbf{l} = 0. \quad (13.32)$$

По теореме Стокса имеем:

$$\oint \mathbf{A} d\mathbf{l} = \int \nabla \mathbf{A} d\mathbf{S} = \int \mathbf{B} d\mathbf{S} = \Phi, \quad (13.33)$$

где Φ — магнитный поток, проходящий через кольцо. Так как $|\psi|^2$

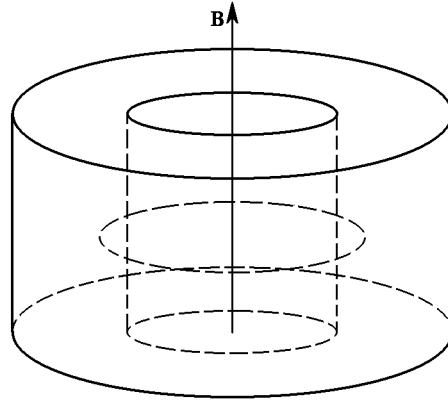


Рис. 13.5. Сверхпроводник в форме кольца. Контур интегрирования

при обходе по замкнутому контуру не меняется, фаза потока, пройдя через кольцо, изменится на $2\pi n$, где n — целое число.

$$\oint \nabla \psi d\mathbf{l} = \Delta\varphi = 2\pi n. \quad (13.34)$$

Из (13.34) и (13.33) получим:

$$|\Phi| = \frac{n\hbar c}{2e} = n\Phi_0. \quad (13.35)$$

Величина $\Phi_0 = \hbar c/2e = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2$ называется *флюксоном* или *квантом потока*. Квантование потока наблюдается экспериментально.

13.4. Качественные черты микроскопического подхода

Причиной возникновения сверхпроводящего состояния является взаимодействие электронов с колебаниями кристаллической решетки. За счет движения ионов кулоновское взаимодействие между электронами, которое приводит к их отталкиванию, может перенормироваться и стать эффективным взаимодействием притяжения между электронами, имеющими энергии вблизи поверхности Ферми. Это эффективное взаимодействие между электронами

с импульсами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ описывается следующим выражением:

$$V_{kk'}^{\text{eff}} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_0^2} \left(1 + \frac{Q^2(q)}{\omega^2 - Q^2(q)} \right), \quad (13.36)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, $q_0 = 4\pi e^2 \partial n_e / \partial \mu$ — *волновой вектор Томаса–Ферми*, $Q(q) = \omega(q)/\varepsilon(q)$ — частота фононов с учетом экранирования электронами проводимости взаимодействия между ионами, $\varepsilon(q)$ — диэлектрическая проницаемость среды, ω — частота перехода электрона между состояниями $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$.

Если разность энергий двух электронов имеет порядок $\hbar\omega_D$, то эти электроны могут испытывать эффективное притяжение и образовывать *связанное состояние пары электронов*. Купер, рассмотрев задачу о двух электронах с энергиями выше энергии Ферми, показал, что, каким бы слабым ни было эффективное притяжение между электронами, связанное состояние пары существует, и энергия связанной пары меньше энергии Ферми:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_F - \Delta. \quad (13.37)$$

Величина Δ называется *энергетической щелью* сверхпроводника. Энергетическая щель в сверхпроводниках имеет принципиальное отличие от энергетической щели, возникающей при образовании зонной структуры электронов в периодической кристаллической решетке, рассмотренной в гл. 9. В случае сверхпроводников энергетическая щель возникает благодаря электрон-электронному взаимодействию, которое приводит к упорядочению электронов в импульсном пространстве.

Результат, полученный Купером, лег в основу *микроскопической теории сверхпроводимости*, созданной Бардиным, Купером и Шриффером в 1957 году (теория БКШ). В этой теории в качестве основного строится состояние, в котором все электроны образуют связанные пары. В такой модели каждый электрон играет двойную роль. С одной стороны, электрон обеспечивает в силу принципа Паули ограничение на разрешенные значения волновых векторов (состояний), и, таким образом, согласно результату, полученному Купером, обеспечивается возможность другим электронам образовывать *связанные пары*. С другой стороны, этот же электрон входит в состав одной из связанных пар.

В простейшей модели, когда эффективная константа взаимодействия между электронами равна постоянной величине $-V_0$ при $|\varepsilon_k|$ и $|\varepsilon_{k'}|$, меньших энергии $\hbar\omega_D$, и равна нулю при всех остальных значениях энергии электронов, сверхпроводящее состояние возникает при температуре

$$k_B T_c = 1,13 \hbar\omega_D \exp \left(-\frac{2}{D(\varepsilon_F) V_0} \right), \quad (13.38)$$

где $D(\varepsilon_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми. Величина энергетической щели при нулевой температуре:

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2}{D(\varepsilon_F)V_0}\right). \quad (13.39)$$

Из (13.39) и (13.38) следует фундаментальная формула, не зависящая от феноменологических параметров:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1,76. \quad (13.40)$$

Поскольку параметр $V_0 D(\varepsilon_F)$ в (13.39) много меньше единицы, величина щели $\Delta(0)$ много меньше дебаевской энергии $\hbar\omega_D$.

Из формул (13.39) и (13.38) следует, что величины энергетической щели и температуры перехода в сверхпроводящее состояние обнаруживают *изотопический эффект*, поскольку дебаевская энергия зависит от массы изотопов, образующих кристалл.

В теории БКШ предсказывается также, что в нулевом магнитном поле вблизи температуры перехода энергетическая щель $\Delta(T)$ изменяется по закону:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1,74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}, \quad (13.41)$$

таким образом, величина $\Delta(T)$ пропорциональна параметру порядка ψ , введенного в феноменологической теории Гинзбурга–Ландау.

13.5. Эффекты туннелирования

Рассмотрим два металла, разделенные тонким слоем диэлектрического материала. Проблема туннелирования электронов из металла в металл включает в себя переходы между состояниями каждого металла с n и $n + \Delta n$ частицами. Чиавер экспериментально обнаружил, что при низкой температуре между нормальным металлом и сверхпроводником, которые разделены тонкой пленкой диэлектрика, ток отсутствовал до определенной величины приложенного напряжения (рис. 13.6). Как только произведение напряжения на заряд Ue становилось больше значения энергетической щели Δ , ток появлялся. Зависимость тока от напряжения в слоистой системе «нормальный металл–диэлектрик–сверхпроводник» обусловлена одночастичными процессами туннелирования электронов из одного металла в другой.

В 1962 году Джозефсон показал, что в системе «сверхпроводник–диэлектрик–сверхпроводник», наряду с одночастичным тун-

нелированием, имеется такого же порядка вероятность туннелирования сверхпроводящей пары. Из этого факта следует, что даже в

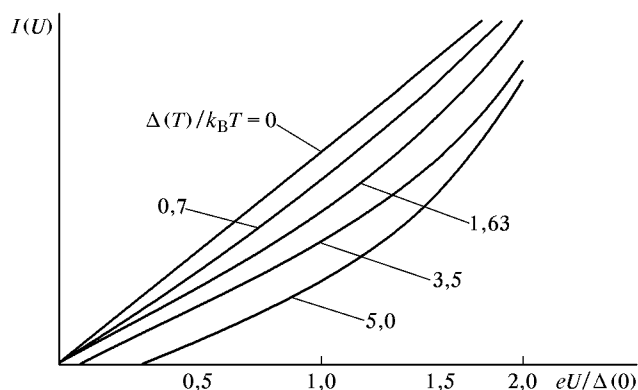


Рис. 13.6. Вольт-амперная характеристика системы «металл–диэлектрик–металл»

отсутствие внешнего напряжения через диэлектрический контакт между двумя сверхпроводниками может течь ток (*стационарный эффект Джозефсона*).

13.6. Высокотемпературные сверхпроводники

С момента открытия в 1911 году эффекта сверхпроводимости все последующие годы шел интенсивный поиск таких материалов, которые бы обладали сверхпроводящими свойствами при более высоких температурах. Однако все известные металлы, разнообразные сплавы на их основе и сильно легированные полупроводники претерпевают фазовый переход в сверхпроводящее состояние при очень низких температурах. Максимальное значение $T_c = 23,2$ К для таких материалов было получено на пленке Nb_3Ge и, несмотря на все усилия повысить температуру перехода T_c , эта величина оставалась рекордной до 1986 года.

В 1986 году Беднорц и Мюллер сообщили, что в системе $\text{La}_{1,35}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ они обнаружили сверхпроводящие свойства при температуре выше 35 К. За открытием сверхпроводимости в системе La-Ba-Cu-O последовало открытие нескольких десятков соединений, имеющих температуру перехода в сверхпроводящее состояние в сто и более кельвинов. В наиболее изученном к настоящему времени материале $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет $T_c = 90$ К.

Все соединения с высокотемпературной сверхпроводимостью имеют сложную атомную структуру. Характерной особенностью для них является наличие либо плоскостей CuO_2 , либо как плоскостей, так и цепочек CuO . Принято считать, что плоскости CuO_2

играют определяющую роль в сверхпроводимости данных соединений.

Высокотемпературные сверхпроводники обладают многими интересными свойствами, отличными от свойств «классических» сверхпроводников, и попытки объяснения этих свойств в рамках уже развитой теории сверхпроводимости БКШ наталкиваются на определенные трудности: многие экспериментально наблюдаемые свойства в этой теории не находят объяснения.

В настоящее время продолжают интенсивные поиски новых веществ с еще более высокими значениями T_c .

Глава 14

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА С НЕИДЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Рассмотренные выше примеры строения и свойств твердых тел опираются на представление о безукоризненно правильном расположении атомов в трехмерной кристаллической решетке. Такое представление, которое приводит к многочисленным верным результатам, тем не менее, является идеальным предельным случаем в бесчисленном множестве реальных твердых тел. «Неидеальность» может быть заложена в самом строении данного кристалла или быть следствием отклонений в технологии, например, увеличение скорости роста кристаллов приводит к захвату посторонних атомов и к повышению концентрации примесей и дефектов различной природы.

Вносимые намеренно примеси кардинально изменяют свойства полупроводников.

С помощью новых технологий получены некристаллические композиционные материалы, в которых существует невозможное в идеальном кристалле сочетание физических свойств. Последние достижения технологий привели к возможности построения твердого тела буквально по атому, так что можно создавать вещества в твердой фазе, которые состоят из монокристаллических слоев, чередующихся в заданном исследователями порядке (*квантовые сверхструктуры*).

Названные примеры многочисленны; в сущности, поиск материалов с новыми свойствами как раз и основан на модификации либо радикальном изменении расположения атомов в веществе. Такие изменения, конечно, приводят к изменениям в структуре и симметрии веществ по сравнению с идеальным кристаллом. Поэтому дадим во многом условную классификацию твердых тел с неидеальной структурой, представленную ниже в виде таблицы (табл. 14.1).

Принято различать дефекты так:

нульмерные (точечные), одномерные (линейные) — *дислокации*, двумерные — например, малоугловые границы кристаллических блоков, трехмерные — макроскопические дефекты строения объемных кристаллов.

Таблица 14.1. Классификация твердых тел с неидеальной структурой

Твердое тело	Особенности строения	Примеры
Идеальные кристаллы	Совершенное строение; наличие макро- и микроскопической симметрии	Высокосовершенные кристаллы лейкосапфира
Кристаллы с точечными дефектами	Наличие макро- и микроскопической симметрии, присущей идеальным кристаллам	Легированные полупроводниковые кристаллы
Кристаллы с точечными дефектами и дислокациями	Наличие макроскопической симметрии. Локальные нарушения трансляционной симметрии	Щелочно-галлоидные кристаллы
Кристаллы с макрордефектами (двойники, блочное строение)	Наличие макро- и микроскопической симметрии в блоках; нарушение макроскопической симметрии	Многие кристаллы естественного происхождения
Квазиоднородные среды	Существенные нарушения макро- и микроскопической симметрии (например, может существовать ось симметрии 5-го порядка)	Квазикристаллы
Однородные некристаллические среды	Отсутствует дальний порядок, есть ближний порядок в расположении атомов	Стекла
Неоднородные среды	Отсутствует макроскопическая симметрия; дальний и ближний порядок расположения атомов сохраняются в малых объемах	Ситаллы (зародыши кристаллической фазы в аморфной фазе данного вещества)
Поликристаллы	Дальний и ближний порядок расположения атомов сохраняются в кристаллитах; возможна искусственная анизотропия (и макроскопическая симметрия), индуцированная внешними воздействиями	Керамики и металлические сплавы; текстуры в них
Квазидвумерные структуры	«Кристаллическое» упорядочение в монокатомных слоях; управляемая трансляционная симметрия перпендикулярно слою	Квантовые сверхструктуры

14.1. Точечные дефекты кристаллической структуры и связанные с ними свойства

К числу точечных дефектов относят:

- примеси, образующие с основным веществом твердые растворы замещения (инородные атомы замещают атомы в узлах кристаллической решетки);
- примеси, образующие с основным веществом твердые растворы внедрения (инородные атомы попадают в междоузлия — занимают *интерстициальные* положения);
- вакансии (отсутствие некоторого количества атомов основного вещества в узлах решетки).

14.1.1. Дефекты по Шоттки. Простые вакансии, которые также именуются *дефектами по Шоттки*, — это «пустые» места в узлах решетки (рис. 14.1). Для того, чтобы кристалл при образовании вакансий оставался электрически нейтральным во всем объеме, процесс образования вакансии должен сопровождаться миграцией атома, удаленного из узла, на поверхность кристалла (на рис. 14.1 не показан).

В ионных кристаллах обычно образуются в одинаковом количестве и катионные, и анионные вакансии. В этом случае автоматически выполняется условие электрической нейтральности. Условие электронейтральности удовлетворяют и такие пары дефектов: вакансии и соответствующий межузельный атом, два межузельных атома противоположного знака.

Число точечных дефектов задается параметрами термодинамического равновесия. Действительно, если кристалл содержит N атомов, то можно подсчитать число вакансий n , применяя формулу о числе сочетаний:

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \omega, \quad (14.1)$$

где ω — термодинамическая вероятность. Используя соотношение Больцмана (8.55), вычислим изменение энтропии в такой системе:

$$\Delta S = k_B \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right). \quad (14.2)$$

Если для образования одной вакансии необходимо затратить энергию W , то в результате образования n вакансий при температуре T произойдет изменение свободной энергии кристалла (8.71), равное

$$\Delta F = -T\Delta S + nW. \quad (14.3)$$

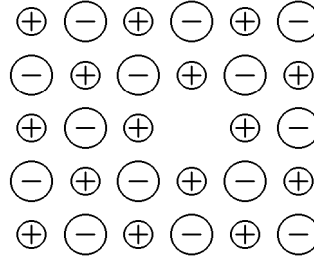


Рис. 14.1. Пример анионной вакансии в щелочно-галогидном кристалле

Считая, что в равновесном термодинамическом состоянии свободная энергия минимальна и применяя формулу Стирлинга (8.60) для большого числа атомов $N \gg n$, получим, что число вакансий при температуре T равно

$$n = N \exp \left(-\frac{W}{k_B T} \right). \quad (14.4)$$

Для меди энергия образования вакансии имеет значение $W \approx 1$ эВ, тогда из (14.4) следует, что при температуре плавления $T = 1356^\circ\text{C}$ концентрация вакансий должна достигать значение $2 \cdot 10^{-4}$.

14.1.2. Дефекты по Френкелю. Другой тип точечных дефектов представляет *дефект по Френкелю* — атом покидает узел решетки и смещается в междоузлие (рис. 14.2).

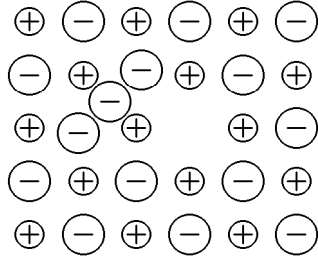


Рис. 14.2. Пример дефекта по Френкелю в щелочно-галогидном кристалле

Пусть W_1 — энергия, необходимая для перемещения атома из узла в междоузлие. Число способов, каким n покинувших узлы атомов можно разместить по m междоузлиям, равно

$$C_n^m = \frac{m!}{n!(m-n)!} = \omega_1. \quad (14.5)$$

Тогда изменение энтропии, обусловленное двумя процессами — образованием n вакансий и перемещением этих n атомов в междоузлия — с учетом (14.2), (14.1) и (14.5) можно определить так:

$$\Delta S = k_B \ln \delta\omega_1 = k_B \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} + \frac{m!}{n!(m-n)!} \right). \quad (14.6)$$

Используя формулу Стирлинга, с помощью (14.6) и (14.3) изменение свободной энергии в этом случае будет иметь вид

$$\begin{aligned} \Delta F = nW_1 - k_B T (N \ln N - (N-n) \ln (N-n) + m \ln m - \\ - (m-n) \ln (m-n) - 2n \ln n). \end{aligned} \quad (14.7)$$

Из условия минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 \quad (14.8)$$

получим:

$$W_1 = k_B T \ln \left(\frac{(N - n)(m - n)}{n^2} \right). \quad (14.9)$$

Если $N \gg n$, $m \gg n$, то из (14.9) имеем:

$$n = \sqrt{Nm} \exp \left(-\frac{W_1}{2k_B T} \right). \quad (14.10)$$

При получении (14.10) не учтены изменения объема кристалла и собственных частот колебаний решетки, вызванные образованием дефектов. Примерами дефектов по Френкелю являются точечные дефекты, возникающие в германии или в кремнии при бомбардировке быстрыми электронами. В результате происходит смещение некоторого числа атомов из узлов в межузельные положения. На образование одного такого дефекта в Ge необходима энергия около 3,6 эВ, в Si — около 4,2 эВ.

Формула (14.10) может быть использована и для расчета пар катионно-анионных вакансий, образование которых характерно для ионных кристаллов. Для этого случая следует записать

$$n = N \exp \left(-\frac{W_n}{2k_B T} \right), \quad (14.11)$$

где W_n — энергия образования пар вакансий.

При образовании точечных дефектов в их окрестности происходят заметные деформации решетки: атомы вокруг вакансии сдвигаются в направлении этого дефекта, межузельный атом раздвигает близлежащие атомы (рис. 14.1, 14.2). Благодаря этому образование дефекта по Шоттки с перемещением атома на поверхность увеличивает объем кристалла менее, чем на один атомный объем, при этом плотность дефектного кристалла должна быть *меньше* по сравнению с «идеальным» кристаллом. Образование дефекта по Френкелю практически не меняет объем кристалла, вследствие чего его плотность останется *неизменной*. Поэтому сравнение измеренной экспериментально плотности кристалла с ее значением, вычисленным исходя из размеров элементарной ячейки («рентгеновская» плотность), принципиально позволяет определить разность числа межузельных атомов и вакансий.

14.1.3. Примесные атомы. Примесные атомы, как входящие в узлы решетки, так и в междоузлия, также являются точечными дефектами и могут оказывать существенное влияние на концентрацию собственных дефектов в кристаллах. Например, в кристалле NaCl, выращенном с примесью CaCl_2 , ионы Ca^{2+} замещают ионы Na^+ , и для сохранения локальной электронейтральности необходимо дополнительное образование катионных вакансий натрия,

так как образование межузельных отрицательных ионов Cl^- энергетически менее выгодно (рис. 14.3). При изменении температуры число примесных дефектов остается неизменным, концен-

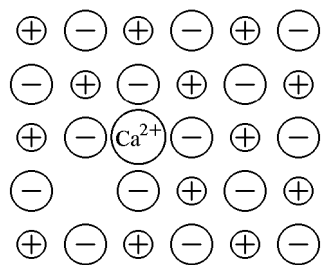


Рис. 14.3. Дополнительная катионная вакансия в примесном кристалле $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$

трация собственных точечных дефектов должна изменяться. Так, при понижении температуры концентрация вакансий Na^+ понижается и приближается к концентрации примеси, а число вакансий Cl^- становится даже меньше, чем в нелегированных кристаллах NaCl . Последнее связано с тем обстоятельством, что общее число собственных точечных дефектов (сумма положительных и отрицательных вакансий) определяется структурой кристалла и термодинамическими условиями. Влияние примеси на концентрацию вакансий будет малым

при высоких температурах и малых концентрациях примеси, когда число дефектов по Шоттки превосходит число атомов примеси. В сильно легированных кристаллах концентрация положительно заряженных вакансий практически равна концентрации двухвалентной примеси, число отрицательно заряженных вакансий мало. Тем самым происходит нейтрализация точечных дефектов отрицательного знака.

Эффект нейтрализации осуществляется не только с помощью примесей соответствующей валентности и знака заряда, но и благодаря захвату заряженных свободных частиц — электронов или дырок, малое число пар которых возникает и в диэлектриках в результате того или иного возбуждения — термического, радиационного, светового. При захвате в «ловушку» (положительно заряженные примесный центр или вакансия) электрона в таком кристалле образуется избыток дырок, и он приобретает дырочную проводимость. Тем самым такие дефекты являются акцепторами. Если «ловушка» заряжена отрицательно, она является своеобразным донором, и кристалл приобретает электронную проводимость.

14.1.4. Центры окраски в ионных кристаллах. Из опыта известно, что значительные концентрации вакансий могут возникать вследствие отклонения атомного состава кристалла от стехиометрии, т. е. от соответствия концентрации компонент в сложном химическом соединении его химической формуле. Так возникают *центры окраски* в щелочно-галогенидных соединениях. Например, нагревание ШГК в парах соответствующего щелочного металла приводит к его избытку в соединении, вследствие чего кристаллы NaCl окрашиваются в насыщенный желтый цвет, кристаллы KCl приобретают синюю окраску. Окрашивание связано с возникно-

вением в спектре поглощения света полосы поглощения, а соответствующие дефекты получили наименование F -центров (от нем. *Farbe* — краска).

Если в кристаллах с избытком щелочного металла будет недостаточным число атомов галогена, происходит возникновение вакансий по галогену. Избыточный положительный заряд ионов щелочного металла, окружающих данную анионную вакансию, образует совместно с ней положительно заряженную ловушку, которая способна к захвату свободного электрона. Согласно модели Мотта–Герни, считается, что воздействие фотонов определенной энергии освобождает такой захваченный электрон из ловушки, благодаря чему возникают поглощение света и фотопроводимость, которую можно объяснить внутренним фотоэлектрическим эффектом. Следовательно, энергия ионизации F -центра должна быть примерно равна энергии фотонов середины полосы поглощения. Очевидно, что аналогичные процессы должны иметь место, если в щелочно-галлоидных кристаллах существуют катионные вакансии. Нужно, однако, иметь в виду, что подвижность дырок в диэлектриках-фотопроводниках можно считать пренебрежимо малой по сравнению с подвижностью электронов.

Описанные простые центры окраски являются, по сути, первыми в довольно длинном списке целого ряда центров окраски, характерных для ионных кристаллов. Так, в более сложных случаях возможно образование комплекса из нескольких F -центров. Надо сказать, что в более сложных по строению кристаллах, например, в кварце, окраска не сводится только к действию примесных центров.

14.1.5. Диффузия и ионная электропроводность в кристаллах с вакансиями. Атомы, находящиеся в междоузлиях, с конечной вероятностью могут занимать новые позиции, переходя из одного междоузлия к другому. Аналогичные процессы идут и для атомов, находящихся в узлах решетки, если в кристалле есть определенное число вакансий. Если концентрация таких дефектов в каком-то локальном объеме выше, должно существовать диффузионное движение атомов, направленное так, чтобы достигалась равновесная концентрация дефектов. В процессе такого движения атомы преодолевают потенциальные барьеры, которые различны для разного типа дефектов. Квантовое туннелирование сквозь барьер имеет смысл рассматривать только для легких атомов. Основное уравнение, описывающее диффузию атомов в твердом теле, — это феноменологический закон *Фика*:

$$\mathbf{J} = -D \operatorname{grad} n, \quad (14.12)$$

где $\mathbf{J}$ — вектор потока диффундирующих атомов, численно равный количеству атомов, пересекающих единичную площадку за

единицу времени; D — коэффициент диффузии; n — концентрация диффундирующих атомов. Пусть U — высота потенциального барьера. Если частота колебаний атома равна ω , и выполняется классическое распределение Больцмана, то вероятность (в единицу времени) атому преодолеть потенциальный барьер пропорциональна произведению

$$f \sim \omega \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right). \quad (14.13)$$

Рассмотрим одномерную задачу для кубического кристалла. Пусть две атомные плоскости, перпендикулярные оси x , находятся на расстоянии a , и между ними существует градиент концентрации диффундирующих атомов. Если число атомов, которые могут покинуть первую плоскость, равно q , то для второй плоскости их число, вследствие градиента концентрации, будет больше:

$$q + dq \approx q + \frac{dq}{dx}a. \quad (14.14)$$

Тогда, имея в виду (14.13) и (14.14), подсчитаем число атомов, перемещающихся между плоскостями за 1 с:

$$J \approx qf - \left(q + \frac{dq}{dx}a\right)f = -af \frac{dq}{dx}. \quad (14.15)$$

Если n — объемная концентрация диффундирующих атомов, то число атомов, которые могут диффундировать с первой плоскости, есть: $q = na$ (на единицу площади). Тогда (14.15) можно представить так:

$$J \approx -a^2 f \frac{dn}{dx}. \quad (14.16)$$

Сравнивая (14.12) и (14.16), получим выражение для коэффициента диффузии:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \omega a^2 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right). \quad (14.17)$$

Эта экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии носит также название *закона Аррениуса*. Атомные механизмы диффузии связаны с геометрией решетки. С наименьшими затратами энергии процессы диффузии идут по поверхности твердого тела, на границах зерен, вдоль линий дислокаций и других дефектов решетки.

Более точный расчет, сделанный Моттом и Герни, показал, что значения D_0 должны быть больше, чем произведение ωa^2 : для дефектов по Шоттки надо ввести поправочный коэффициент

$D_0 \rightarrow (10^3 - 10^4) D_0$; для дефектов по Френкелю $D_0 \rightarrow 10^2 D_0$. Следовательно, при прочих равных условиях коэффициент диффузии для дефектов по Шоттки будет заметно больше, чем для дефектов по Френкелю.

Важнейшими возможными элементарными механизмами переноса вещества являются:

1. *Прямой обмен атомами* (рис. 14.4а). Такой механизм предполагает сильную деформацию решетки и, следовательно, имеет высокий потенциальный барьер. Обычное значение энергии, которую частицы имеют за счет колебаний решетки, гораздо меньше, поэтому такой механизм маловероятен.

2. *Вакансионный механизм* (рис. 14.4б). Обмен происходит между атомом и вакансией, и с энергетической точки зрения этот механизм более предпочтителен, поскольку энергия затрачивается только на отрыв атома, а деформации решетки практически отсутствуют.

3. *Кольцевая диффузия* (рис. 14.4в). Согласно модели Зинера, существует кольцевой обмен местами, в котором участвуют несколько атомов. Возникающая при этом деформация значительно меньше, чем при прямом обмене, следовательно, более низким является и потенциальный барьер.

4. *Межузельный механизм* (рис. 14.4г). Атомы диффундируют через междоузлия, в результате возникают заметные деформации решетки и высокие потенциальные барьеры. Однако в твердых растворах внедрения, которые состоят из основной решетки, в пустотах (междоузлиях) которой размещаются атомы меньших размеров (например, С, Н, N), такая диффузия вполне вероятна (рис. 14.4д).

Для ГЦК решетки меди потенциальные барьеры рассчитаны и приводятся в табл. 14.2.

Таблица 14.2. Значения потенциальных барьеров U для различных механизмов диффузии в меди

Механизм диффузии	Вакансионный	Кольцевой	Межузельный	Прямой обмен
$U, \text{эВ}$	0,66	0,94	2,39	2,63

Из табл. 14.2 следует, что для меди должен быть предпочтительным вакансионный механизм диффузии, что подтверждается экспериментом.

Для диффундирующих *заряженных* частиц есть важное соотношение, связывающее между собой коэффициент диффузии D и

подвижность таких частиц μ . Пусть в кристалле присутствуют только дефекты одного знака, например, катионы. Тогда в приложенном постоянном электрическом поле и при наличии градиента

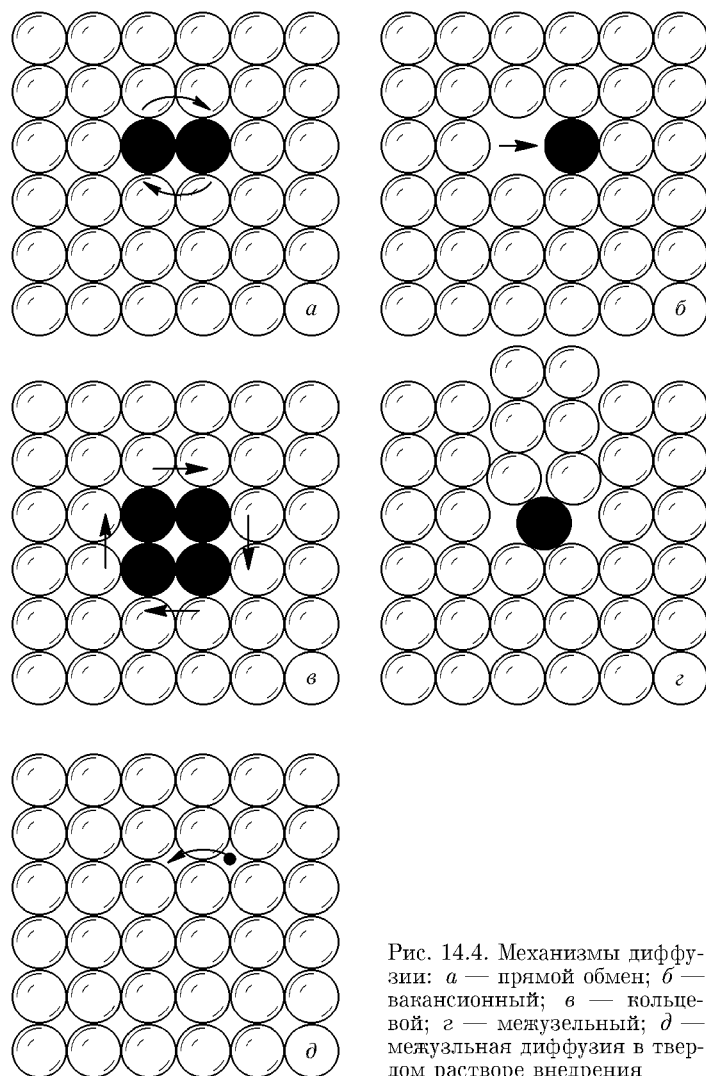


Рис. 14.4. Механизмы диффузии: *a* — прямой обмен; *б* — вакансионный; *в* — кольцевой; *г* — межузельный; *д* — межузельная диффузия в твердом растворе внедрения

концентрации заряженных частиц будут присутствовать дрейфовая и диффузионная компоненты тока катионов:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{\text{др}} + \mathbf{j}_{\text{диф}}, \quad (14.18)$$

$$j = en\mu_{\text{кат}}\mathbf{E} - eD_{\text{кат}}\text{grad}(n). \quad (14.19)$$

Изменение концентрации заряженных дефектов под действием электрического поля определяется законом Больцмана:

$$n(x) = n_0 \exp\left(\frac{eEx}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (14.20)$$

Пусть в термодинамическом равновесии общий ток (14.18) отсутствует — диффузионная компонента уравнивает дрейфовую. Тогда после подстановки (14.20) в (14.18) получаем *соотношение Эйнштейна*:

$$\mu = \frac{eD}{k_{\text{B}}T}, \quad (14.21)$$

полученное им впервые в теории броуновского движения, однако, имеющее универсальное значение. Используя (14.17) и (14.21), для ионной подвижности и проводимости получим:

$$\mu = \left(\frac{e\omega a^2}{k_{\text{B}}T}\right) \exp\left(-\frac{U}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (14.22)$$

$$\sigma = en\mu = \left(\frac{n\omega e^2 a^2}{k_{\text{B}}T}\right) \exp\left(-\frac{U}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (14.23)$$

Используя (14.23) и (14.4), для кристаллов, в которых преимущественно образуются дефекты по Шоттки, получим:

$$\sigma = \left(\frac{N\omega e^2 a^2}{k_{\text{B}}T}\right) \exp\left(-\frac{U+W}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (14.24)$$

Ионная проводимость в кристаллах с преимущественным числом дефектов по Френкелю, с помощью (14.23) и (14.11), будет иметь вид

$$\sigma = \left(\frac{N\omega e^2 a^2}{k_{\text{B}}T}\right) \exp\left(-\frac{U+W_1/2}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (14.25)$$

Тем самым сопоставление соотношений (14.24), (14.25) с опытом позволяет установить преимущественный тип дефектов. Например, температурные зависимости электропроводностей ионных кристаллов хлористого натрия и хлористого серебра подчиняются соотношениям:

$$\begin{aligned} \sigma &= 3,5 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{23600}{T}\right) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1} \quad (\text{NaCl}); \\ \sigma &= 3,0 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{925}{T}\right) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1} \quad (\text{AgCl}). \end{aligned} \quad (14.26)$$

Сравнение предэкспоненциальных множителей, а также показателей экспонент позволяет сделать предположение о преимуществе в NaCl дефектов по Шоттки.

Примеси двухвалентных металлов (Ca, Sr, Mg, ...) существенно меняют характер ионной проводимости в ЩГК и в галогенидах серебра. Экспериментально показано, что увеличение проводимости связано не с примесными ионами (их подвижность ниже, чем ионов одновалентных щелочных металлов или серебра), а происходит в результате образования вакансий, которые компенсируют дополнительный положительный заряд двухвалентных ионов (п. 14.1.3). Действительно, наличие дополнительных вакансий приводит к облегчению процесса диффузии одновалентных ионов.

Отметим, что в кристаллах кварца наличие точечных дефектов существенно влияет на качество технических характеристик кристаллов, широко применяемых в электронике. Одним из методов улучшения таких материалов является электроочистка: приложенным при повышенных температурах сильным постоянным электрическим полем удается удалить из кристалла SiO_2 примесные щелочные ионы K^+ и Na^+ . Это возможно благодаря относительно неплотной структуре кварца, в которой существуют своеобразные каналы вдоль оси третьего порядка с диаметрами, превышающими размеры указанных ионов.

14.2. Линейные дефекты кристаллической структуры

В эту группу дефектов в качестве предельных случаев входят краевые и винтовые дислокации.

14.2.1. Краевые и винтовые дислокации. Вектор Бюргерса. Дислокация — это линия, которая отделяет область кристалла, претерпевшую сдвиг, от недеформированной области (рис. 14.5). В отличие от точечных дефектов, нарушающих ближний порядок,

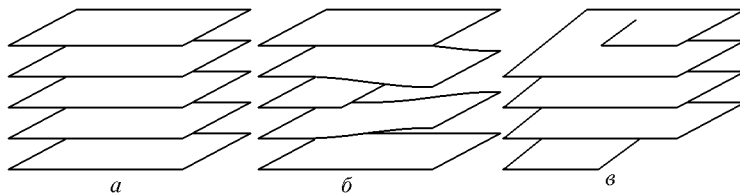


Рис. 14.5. Расположение атомных плоскостей: а — в совершенном кристалле; б — в кристалле с краевой дислокацией; в — в кристалле с винтовой дислокацией

дислокации искажают кристаллическую структуру, нарушая дальний порядок. Как видно из рис. 14.5б, оборванный внутри кристалла край атомной плоскости образует линейный дефект, называемый *краевой дислокацией*. В случае *винтовой дислока-*

ции разрыва атомных плоскостей нет, однако атомные плоскости лишь приблизительно параллельны. Фактически кристалл состоит из одной винтообразно изогнутой атомной плоскости. Осью дислокации является линия, вокруг которой, подобно винтовой лестнице, «поднимается» атомная плоскость.

В качестве геометрической характеристики дислокации применяют *вектор Бюргерса* $\mathbf{b}$. Проведем вокруг данной дислокации замкнутый контур — *контур Бюргерса*. Этот контур составляется из последовательных трансляций, проведенных от одного узла решетки к ближайшему соседнему узлу вплоть до возвращения с другой стороны к начальному положению (рис. 14.6). Сначала контур Бюргерса следует провести в идеально совершенном кристалле. Если затем контур, состоящий из того же числа звеньев, провести вокруг линии дислокации, он окажется разомкнутым. Вектор

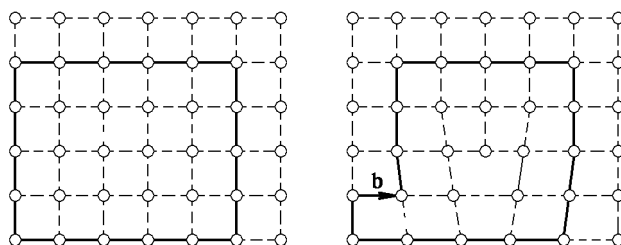


Рис. 14.6. К определению вектора Бюргерса на примере краевой дислокации. Сплошная линия — контур Бюргерса

трансляции, который необходимо провести для замыкания контура, и будет называться вектором Бюргерса. В случае *краевой дислокации* (рис. 14.6) вектор Бюргерса *перпендикулярен* линии дислокации, его длина равна «лишнему» межплоскостному расстоянию, образовавшемуся благодаря оборванной плоскости. Для *винтовой дислокации* вектор Бюргерса *параллелен* линии дислокации и по величине равен шагу винта. Возможны и более сложные случаи — образование дислокаций при углах между линией дислокации и вектором Бюргерса, лежащих в пределах от 0 до 90°.

Краевые дислокации возникают, например, при сдвиговом механическом напряжении кристалла. Под его действием дислокация перемещается через кристалл и, в конце концов, выходит на его поверхность с образованием элементарной ступеньки, высота которой соответствует вектору Бюргерса (рис. 14.7). На атомарном уровне это означает, что происходит эстафета разрыва химических связей, и этот процесс будет идти наиболее успешно в определенных кристаллографических плоскостях и, конечно, облегчается наличием уже существующих в кристалле дислокаций.

Дислокация не может начинаться или оканчиваться внутри кристалла и должна либо замыкаться сама на себя, образуя дисло-

кационную петлю, либо выходить на свободную поверхность, либо встречаться с другими дислокациями. Действительно, если перемещать контур Бюргерса вдоль линии данной дислокации, скачок

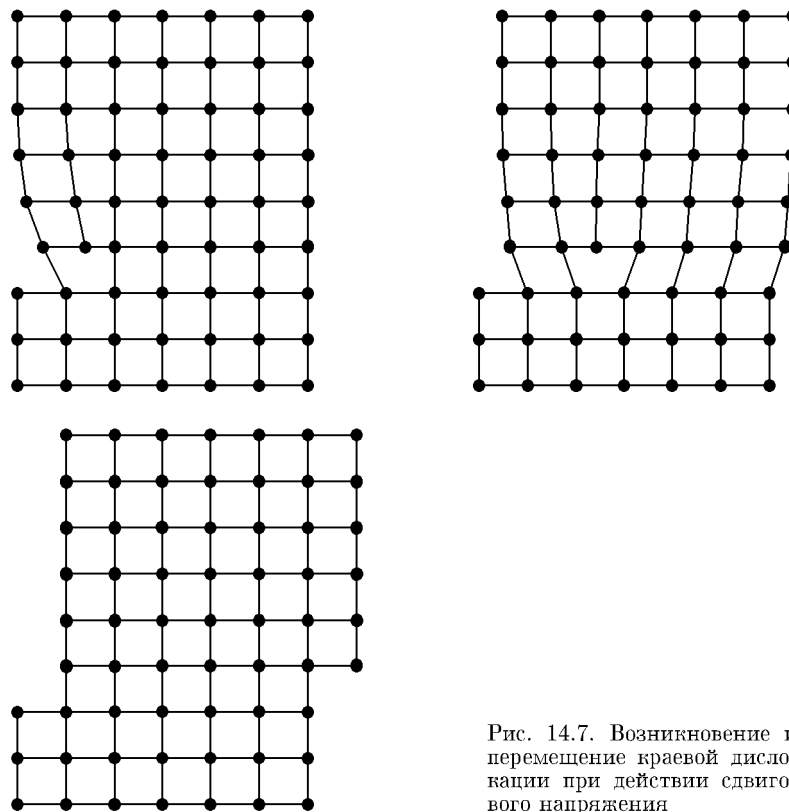


Рис. 14.7. Возникновение и перемещение краевой дислокации при действии сдвигового напряжения

смещений, измеряемый длиной вектора Бюргерса, должен оставаться неизменным на всем протяжении линии дислокации. Это следует из того, что контур Бюргерса, окружая дислокацию, располагается вдоль траектории, свободной от дефектов. Если предположить, что линия дислокации все-таки оканчивается в кристалле, то контур Бюргерса, перемещенный вдоль продолжения дислокации в бездефектную часть кристалла, должен соответствовать совершенному кристаллу, где по определению вектор Бюргерса равен нулю. Такое «уничтожение» линии дислокации может возникнуть только благодаря добавлению недостающей части атомной плоскости, что, очевидно, невозможно.

Линейные и точечные дефекты не независимы друг от друга. В частности, дислокации могут возникать вследствие скопления

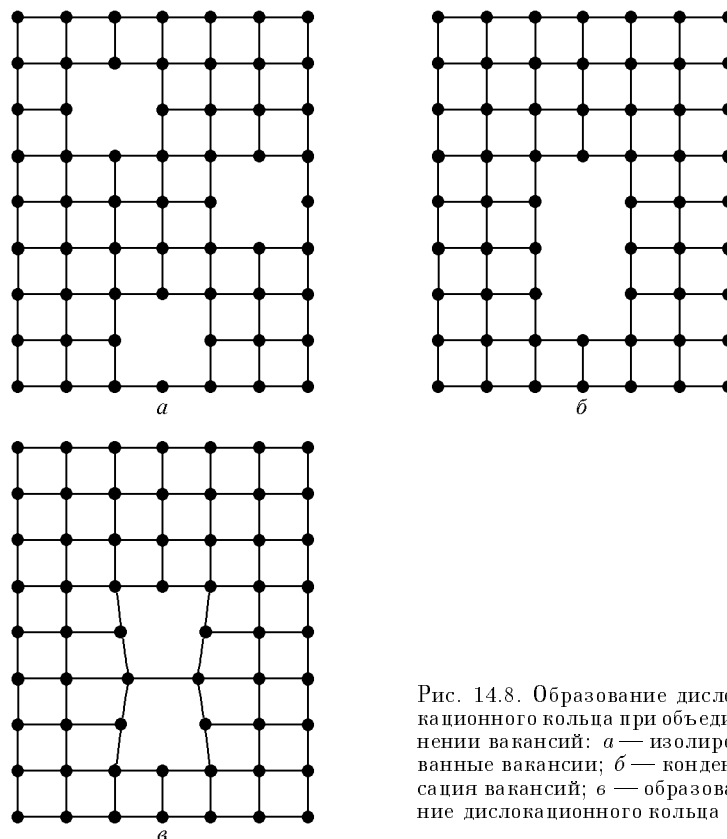


Рис. 14.8. Образование дислокационного кольца при объединении вакансий: *a* — изолированные вакансии; *б* — конденсация вакансий; *в* — образование дислокационного кольца

вакансий. На рис. 14.8 показано образование дислокационного кольца благодаря конденсации вакансий.

14.2.2. Дислокации и механические свойства кристаллов. Пластическая деформация твердого тела при наименьших затратах энергии может возникнуть, если создать в нем сдвиговые деформации определенной величины. Действительно, известно, что сдвиговые упругие константы примерно вдвое меньше констант продольной деформации. Для кубических кристаллов для сдвига в направлении $[100]$ в плоскости (001) упругий модуль сдвига равен: $G = C_{44}$. Следуя Френкелю, рассмотрим метод оценки критического скалывающего напряжения в кристалле. Используя закон

Гука, для взаимосвязи механических напряжений σ и деформации ε в этом случае запишем:

$$\sigma = G\varepsilon = G\frac{x}{d}, \quad (14.27)$$

где x — смещение атомной плоскости при деформации, d — межплоскостное расстояние. В качестве модели примем, что в результате сдвигового напряжения происходит относительное смещение

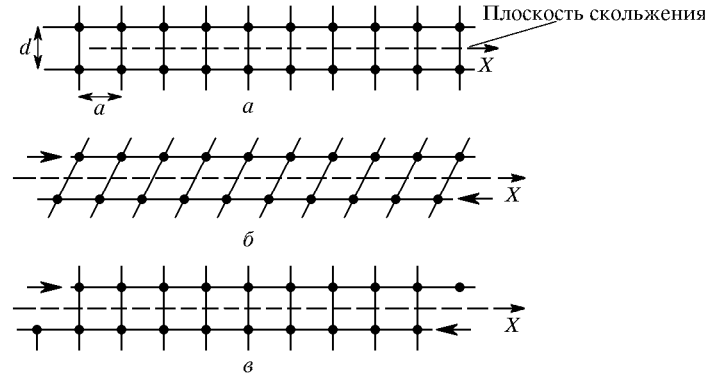


Рис. 14.9. Модель сдвиговой деформации кристалла со скольжением атомных плоскостей: a — невозмущенная решетка; b — деформированная решетка; c — смещение атомных плоскостей в новое равновесное состояние

атомных плоскостей, сопровождающееся скольжением одной плоскости относительно другой (рис. 14.9). В кристалле, свободном от напряжений, атомы располагаются так, чтобы свести к минимуму потенциальную энергию. При действии внешних сил, вызывающих сдвиговые деформации, в качестве реакции возникают напряжения сдвига. В случае превышения некоторого предельного значения происходит смещение одной атомной плоскости относительно другой на величину параметра решетки в плоскости скольжения. Следовательно, характер такого движения с «проскальзыванием» требует, чтобы сдвиговое напряжение было периодической функцией смещения x . Используя простой синусоидальный закон, запишем:

$$\sigma = A \sin \left(\frac{2\pi x}{a} \right), \quad (14.28)$$

где a — межатомное расстояние. Для малых смещений выполняется:

$$\sigma \approx A \frac{2\pi x}{a}. \quad (14.29)$$

Сравнивая (14.29) и (14.27), легко вычислить значение постоянной A . После подстановки этой величины в (14.28) получим:

$$\sigma = \frac{aG}{2\pi d} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right). \quad (14.30)$$

Максимум напряжения сдвига достигает при $x = a/4$:

$$\sigma_{\max} = \frac{aG}{2\pi d}. \quad (14.31)$$

Для случая сдвига в кубическом кристалле с ориентацией вдоль главных осей $a = d$, следовательно, *критическое скалывающее напряжение* имеет величину

$$\sigma_{\text{кр}} = \frac{G}{2\pi}. \quad (14.32)$$

Следовательно, критическое напряжение сдвига примерно равно $1/6$ от сдвигового упругого модуля. В более точной теории, развитой для ГЦК и ГПУ кристаллов, этот коэффициент уменьшается до $1/30$. Однако и то, и другое значения очень далеки от опытной величины критического скалывающего напряжения в реальных кристаллах (табл. 14.3). Поскольку $\sigma_{\text{кр}}$ отвечает напряжению, при котором развивается пластическая деформация, в эксперименте $\sigma = f(\varepsilon)$ значение $\sigma_{\text{кр}}$ соответствует *пределу упругости* (наибольшему напряжению, при котором еще не наблюдается пластическая деформация). Сравнение приведенных в табл. 14.3 значений показывает, что особенно велико рассогласование для монокристаллов (на 4 порядка величины), оставаясь значительным и для сплавов — дюралюминия и стали. Такое различие стимулировало поиск причин, приводящих к относительной неустойчивости реальных материалов к сдвиговым деформациям. В предложенной теории никак не учитывалось наличие дислокаций, которые играют роль своеобразной смазки в процессах скольжения атомных плоскостей, поскольку сильно ослабляют их взаимодействие. В пользу этого предположения говорит тот опытный факт, что специальным образом выращенные бездислокационные кристаллы (нитевидные кристаллы — «усы») имеют предел упругости, близкий к теоретически возможному. Сравнивая данные по одному и тому же материалу — алюминию (в виде моно- и поликристаллов, а также механически обработанных образцов), и сплав алюминия с кремнием (дюралюминию), можно увидеть, что, хотя упругий модуль сдвига практически не меняется, их механические свойства радикально улучшаются от монокристалла к сплаву. Причины этого явления связаны, прежде всего, со способностью дислокаций к движению, а также с их концентрацией в материале.

Таблица 14.3. Расчетные и экспериментальные значения критического скалывающего напряжения

Материалы	Сдвиговый упругий модуль G , 10^{10} Па	Критическое скалывающее напряжение $\sigma_{кр}$, 10^6 Па (эксперимент)	$\frac{G}{\sigma_{кр}^{экс}}$
Серебро (монокристалл)	2,9	0,6	48000
Алюминий (монокристалл)	2,5	0,4	62500
Алюминий (поликристалл)	$\sim 2,5$	25	1000
Алюминий, подвергнутый механической обработке (волочение)	$\sim 2,5$	99	250
Дюралюминий	$\sim 2,5$	360	70
Железо (поликристалл)	7,7	150	~ 500
Закаленная сталь	~ 8	650	~ 120

Концентрация дислокаций, в отличие от точечных дефектов, не подчиняется термодинамическим закономерностям. Дислокации возникают уже на стадии роста кристаллов в большинстве технологических процессов получения материалов. Однако числом дислокаций можно управлять с помощью определенных технологических приемов. Будем сравнивать свойства материалов с чистыми монокристаллами того же вещества. Монокристаллы многих металлов обладают сходными механическими свойствами: они обладают высокой пластичностью, имеют сравнительно низкий *предел текучести* (значение механического напряжения, при котором в твердом теле возникают необратимые пластические деформации. Физической характеристикой материала не является). Упрочнение металлов и сплавов (повышение сопротивления пластической деформации) достигают, затрудняя движение дислокаций и препятствуя их размножению. Рассмотрим некоторые способы упрочнения.

Механическое торможение дислокаций производится путем введения в чистое вещество примесей или атомов, образующих с основными атомами решетки твердый раствор. Чужеродные атомы, представляя собой механическое препятствие на пути движения дислокаций, как бы «зашпиливают» их. При растворении в железе легирующей добавки — углерода — происходит образование новой фазы — карбида железа, частицы которого также закрепляют дислокации, благодаря чему сплавы железа с углеродом (стали) много прочнее чистого железа. Тем самым возникает парадоксальный результат — для повышения механических свойств следует химически загрязнить материал!

Другой, не менее парадоксальный, результат упрочнения кристаллических материалов достигается путем их пластической де-

формации. Различные виды термомеханической обработки (прокат, волочение, ковка и др.), вызывая пластические деформации и, тем самым, нарушение строения кристаллической решетки, приводят к образованию предельного числа дислокаций. В результате движение данной дислокации в плоскости скольжения затруднено или вовсе отсутствует вследствие наличия других дислокаций, понижающих плоскость скольжения. Такой способ называют *деформационным упрочнением* или *наклепом*.

Рассмотренные механизмы упрочнения становятся неэффективными при высоких температурах. В этой области будут быстро протекать процессы диффузии, которые, «залечивая» несовершенства решетки, способствуют уменьшению концентрации дислокаций. Естественно, что увеличить их число можно механической деформацией. Иллюстрацией этого обстоятельства является эффектный опыт: отоженная медная полоска становится очень пластичной и мягкой, однако, если резко закрутить ее, например, вокруг запястья, то такой «браслет» уже не удастся легко снять!

В 1964 г. Вагнер и Эллис открыли новый механизм роста: кристалла в системе пар–жидкость–кристалл (ПЖК). Особенности этого метода, по которому растут многие кристаллы металлов и полупроводников (Ge, GaAs, SiC, ZnS, Cu, Sn, В и др.), приводят к получению нитевидных (диаметр — 0,1–2 мкм, длина — 2–10 мм) кристаллов — «усов», имеющих совершенную кристаллическую бездислокационную структуру.

Склонность материала к пластическим деформациям тесно связана с природой преимущественного типа химической связи. В кристаллах с металлической связью одни части решетки могут смещаться друг относительно друга на значительные расстояния, при этом валентные электроны, принадлежащие одновременно всему кристаллу, обеспечивают высокую пластичность кристалла. Такие материалы допускают значительные пластические деформации без разрушения (до 15%) и имеют достаточно низкий предел упругости.

В известной мере, противоположными механическими свойствами обладают материалы с преимущественно ковалентной связью. Действительно, такая химическая связь пространственно ориентированна и сильно ослабляется уже при малых смещениях атомов относительно друг друга. При сдвиговой деформации после разрыва химической связи такого типа атом «не успевает» образовать новую связь с соседним атомом, в результате чего происходит процесс *хрупкого разрушения* (наступающего после незначительной пластической деформации или без нее). Поэтому материалы с ковалентной химической связью (алмаз, Si, Ge, Sb, As, Se, ...) разрушаются сразу при достижении или незначительном превышении предела упругости. Отметим, что такие материалы имеют самые высокие значения предела упругости и твердости. Отме-

тим, что сплав железа с углеродом при избыточных концентрациях углерода — белый чугун — приобретает несвойственные чистому железу твердость и хрупкость, главным образом, благодаря наличию значительного количества второй фазы — карбида железа, имеющего ковалентные тетраэдрические связи.

Материалы с преимущественно ионной связью с точки зрения механических свойств занимают промежуточное положение между металлами и ковалентными кристаллами. Ионная связь не имеет столь выраженной направленности, как ковалентная, но и не столь «подвижна», как металлическая. В результате пластические деформации таких ионных кристаллов, как NaCl, LiF, MgO, могут достигать значений 14, 8, 4% соответственно (при комнатных температурах), а чистый кристалл AgCl можно раскатать в пластинку.

Разумеется, что сказанное выше имеет смысл при нормальных температурах. При высоких температурах практически все вещества пластичны, при низких — приобретают черты хрупкого разрушения. Впрочем, чистое железо пластично вплоть до 4 К.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Классы точечной симметрии

	Сингония	Международная символика	Символы Шенфлиса	Символика Бравэ
1 2 3 4 5	Кубическая	23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	T T_h O T_d O_h	$3L_24L_3$ $3L_24L_33PC$ $3L_44L_36L_2$ $3L_44L_36P$ $3L_44L_36L_29PC$
6 7 8 9 10 11 12	Гексагональная	6 $\bar{6}$ 622 $6mm$ $6/m$ $6/mmm$ $\bar{6}m2$	C_6 C_{3h} D_6 C_{6v} C_{6h} D_{6h} D_{3h}	L_6 $L_{\bar{6}}$ L_66L_2 L_66P L_6PC L_66L_27PC $L_{\bar{6}}3L_23P \equiv L_33L_24P$
13 14 15 16 17 18 19	Тетрагональная	4 $\bar{4}$ 422 $4mm$ $4/m$ $4/mmm$ $42m$	C_4 S_4 D_4 C_{4v} C_{4h} D_{4h} $D_{2d} = V_d$	L_4 $L_{\bar{4}}$ L_44L_2 L_44P L_4PC L_44L_25PC $L_{\bar{4}}2L_22P$
20 21 22 23 24	Тригональная	3 $\bar{3}$ 32 $3m$ $\bar{3}m$	C_3 $C_{3i} = S_6$ D_3 C_{3v} D_{3d}	L_3 $L_{\bar{3}}$ L_33L_2 L_33P L_33L_23PC
25 26 27	Ромбическая	222 $mm2$ mmm	$D_2 = V$ C_{2v} $D_{2h} = V_h$	$3L_2$ L_22P $3L_23PC$
28 29 30	Моноклинная	2 m $2/m$	C_2 $C_s = C_{1h}$ C_{2h}	L_2 P L_2PC
31 32	Триклинная	$\bar{1}$ 1	$C_i = S_2$ C_1	C L_1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с 4-го амер. изд. А. А. Гусева и А. В. Пахнева: под ред. А. А. Гусева.—М.: Наука, 1978. 792 с.
2. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. В 2-х томах / Пер. с англ. А. С. Михайлова: под ред. М. И. Каганова.—М.: Мир, 1979.
3. Блейкмор Дж. Физика твердого тела / Пер. с англ.: под ред. Д. Г. Андрианова, В. И. Фистуля.—М.: Мир, 1988. 608 с.
4. Займан Дж. Принципы теории твердого тела / Пер. с англ.: под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.—М.: Мир, 1974.
5. Жданов Г. С. Физика твердого тела.—Изд-во Моск. ун-та, 1962.
6. Современная кристаллография. Т. 1–4.—М.: Наука, 1979–1981.
7. Павлов П. В., Хохлов А. Ф. Физика твердого тела.—М.: Высшая школа, 1985. 384 с.
8. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики.—М.: Наука, 1979. 639 с.
9. Шаскольская М. П. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп.—М.: Высшая школа, 1984. 376 с.
10. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников.—М.: Наука, 1990. 688 с.
11. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков.—Киев: Вища школа, 1980. 400 с.
12. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 5. Электричество магнетизм.—М.: Мир, 1977. 304 с.
13. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 7. Физика сплошных сред.—М.: Мир, 1966. 292 с.
14. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах.—М.: Мир, 1974. 496 с.
15. Варикаш В. М., Хачатрян Ю. М. Избранные задачи по физике твердого тела.—Минск: Вышэйш. школа, 1969. 272 с.
16. Задачи по физике твердого тела / Пер. с англ.: под ред. А. А. Гусева и М. П. Шаскольской.—М.: Наука, 1976. 432 с.
17. Переломова Н. В., Тагиева М. М. Задачник по кристаллофизике: Учеб. пособие / Под ред. М. П. Шаскольской.—М.: Наука, 1982. 288 с.
18. Козел С. М., Рашба Э. И., Славатинский С. А. Сборник задач по физике: Учеб. пособие.—М.: Наука, 1987. 304 с.
19. Кронин Дж., Гринберг Д., Телегди В. Сборник задач по физике с решениями / Пер. с англ.: под ред. П. А. Крупчицкого.—М.: Атомиздат, 1975. 336 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А
Адиабатическое приближение 76
— размагничивание 279
Акустическая ветвь колебаний 80
Акустические оси 137
Ангармонические эффекты в кристаллах 108
Антиферромагнетик 289, 292
Атомный фактор рассеяния 55

Базис 10

В
Валентная зона 245
Ван-дер-Ваальс 60
Вейсса приближение молекулярного поля 287
Вектор Бюргерса 323
— обратной решетки 32
Взаимодействие электромагнитных волн
— с диэлектриком 152
— с ионными кристаллами 156
— с металлами 218
Винтовая ось симметрии 20
Водородная связь 72
Волновой вектор Томаса–Ферми 307

Г
Газ свободных электронов 201
Гармоническое приближение 77
Гиромагнитное отношение 270
Группа симметрии 12
— — точечная 12
— — пространственная 12
— трансляций 19
Грюнайзена параметр 112
— уравнение состояния 113

Д
Дефекты по Френкелю 314
— по Шоттки 313
— примесные 316
— точечные 313
Деформационная поляризация смещения 148
Диамагнетизм 270
Диамагнетик 271
Динамическая матрица 84
Дипольная упругая поляризация 161
Дислокация винтовая 322
— краевая 322
Дисперсия диэлектрической проницаемости 153, 159
— релаксационная 171
— свободных электронов 227
— тепловой поляризации 170

— электронов в твердом теле 239
Дифракция электронов на кристаллической решетке 231
Диффузия в кристаллах с вакансиями 317, 319
Диэлектрик 141
Диэлектрическая проницаемость ионных кристаллов 158
Диэлектрическая релаксация 167
Диэлектрические потери 171
Длина когерентности 301, 303
Дырки 239

Закон Аррениуса 318
— Блоха 289
— Брэгга–Вульфа 44
— Видемана–Франца 189
— Гауса 123
— Дебая 106
— действующих масс 252
— Дюлонга и Пти 97
— Кюри 277
— Кюри–Вейсса 288
— погасания 56
— Фика 317
Запрещенные зоны 240
Зона проводимости 245

Интеграл перекрытия 235
— переноса 235

Каждая из трех акустических ветвей 104
Квазиволновой вектор 224
Квантование магнитного потока 305
Ковалентная связь 68
Константа Кюри 277
Контур Бюргерса 323
Концентрации электронов в зоне проводимости 258, 259
Координационное число 35
Коэрцитивная сила 296
Куперовские пары 307

Ларморовская частота 270
— восприимчивость 273
Линейные дефекты кристаллической структуры 322

Магнетосопротивление 193
Магнитная восприимчивость 270
Маделунга постоянная 63
— энергия 64

- Метод вращения кристалла 47
 — Дебая–Шеррера 47
 — Лауэ 45
 — порошка 47
 Механические напряжения 122
 Микроскопическая теория 307
 Модели Друэ 184
 Модель Зинера 319
 — Дебая 100
 — Кронинга–Пенни 225
 — свободного электронного газа 184, 193
 — Эйнштейна 97
Намагниченность 270
 Нормальные координаты 83
Обменная константа 286
 Обменный интеграл 285
 Обозначения Фохта 124
 Обратный пьезоэлектрический эффект 180
 Объемное расширение 122
 Оптическая ветвь колебаний 83
 Оптические переходы 264
 Остаточная поляризация 181
 Ось симметрии 13
 — — винтовая
Парамагнетизм 270, 274
 Парамагнетик 279
 Парамагнитная намагниченность Паули 281
 Первая зона Бриллюэна 79, 225
 Пироэлектричество 179
 Плазменная частота 218
 Плоскость скользящего отражения 19
 — симметрии 12
 Плотность состояний 100
 — дырок 251
 — упругой энергии кубического кристалла 127
 — — — твердого тела 125
 — электронных состояний 204, 205, 249
 Поверхность Ферми 203
 Подвижность 262
 Поле Холла 192
 Полное число мод 103
 Полупроводник 246, 247
 — n -типа 254, 259
 Поляризационная катастрофа 161
 Поляризационный заряд 143
 Поляризация диэлектриков 148
 — ионных кристаллов 154
 — релаксационная 148
 Поляритон 159
 Поправка Лоренца 145
 Постоянные упругой жесткости 123
 Предел текучести 328
 Приближение Гайтлера–Лондона 285
 Принцип Паули 60
 Проводник 262
 Продольная волна 137
 Прямой пьезоэлектрический эффект 180
Разрешенная зона 240
 Распределение Планка 98
 — Ферми–Дирака 196
 Решетка пространственная 21
 — Бравэ 21
Сверхпроводимость 298, 305
 — высокотемпературная 309
 Сверхпроводник 305
 Свойства металлов 182
 Сдвиговая (поперечная) волна 136
 Сегнетоэлектричество 179
 Силовая матрица 78
 Сильно связанные электроны 234
 Сингония 16
 Скорость Ферми 203
 Соотношение Лиддена–Сакса–Теллера 160
 — Эйнштейна 321
 Соотношения Коши 132
 Спектр электронных состояний 204
 Спиновой гамильтониан 286
 Статическая ионная поляризуемость 156
 — поляризуемость 152
 Стационарный эффект Джозефсона 309
 Структурный фактор 55
 Сфера Ферми 214
Температура Дебая 104
 — Кюри 288
 — Нееля 292
 — Ферми 207
 Температурная зависимость поляризуемости 167
 Тензор бесконечно малых деформаций 121
 — напряжений 123
 Теорема Блоха 221, 223, 229
 Тепловое расширение 108
 Теплоемкость 95
 — газа свободных электронов 209
 — кристаллической решетки 96
 Теплопроводность 114
 — металлов 188, 217
 Термодинамическая вероятность 197
 Туннелирование 308
Упругие волны в кубических кристаллах 133
 — податливости 125
 — постоянные кубических кристаллов 126, 128
 Уравнение дифракции Лауэ 51

-
- Дебая 170
 - Клаузиуса–Мосотти–Лоренца 147
 - Ланде 274
 - Лондонов 301
 - состояния
 - твердого тела 110
 - Гинзбурга–Ландау 303
 - Кристоффеля 134
 - Уровень Ферми 210, 212
 - Условия Борна–Кармана 101
 - Ф**
 - Феноменологическая теория 302
 - Ферромагнетик 289
 - Ферромагнетик 283, 294
 - Флюксон 306
 - Фонон 75
 - Фотоэффект 264
 - Функция распределения Ферми–Дирака 200
 - Эйнштейна 99
 - Х**
 - Характеристическая температура Эйнштейна 99
 - Химический потенциал 200, 248, 250
 - Хунда правила 274
 - Ц**
 - Центр симметрии 13
 - Центры окраски 316
 - Ч**
 - Частота Дебая 103
 - Числа заполнения 98
 - Э**
 - Эвальда построение 50
 - Экситоны 264
 - Электрическая сила осциллятора 153
 - Электронная поляризуемость 59
 - теплоемкость 213
 - упругая поляризация 149
 - Электроны в слабом периодическом потенциале 227
 - Электропроводность 213, 259
 - Элементарная ячейка 10
 - Энергия связи 58
 - Ферми 196, 200, 203, 212
 - Энергетическая щель 307
 - Эффект изотопический 308
 - Холла 190
 - Мейснера 299