

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

---

**Казанский государственный  
энергетический университет**

**В.Л. МАТУХИН, В.Л. ЕРМАКОВ**

**ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**Казань 2008**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

Казанский государственный  
энергетический университет

В.Л. МАТУХИН, В.Л. ЕРМАКОВ

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Учебное пособие  
по курсу  
«Физика»

*Допущено Ученым советом КГЭУ  
в качестве учебного пособия для студентов*

Казань 2008

УДК 530.145

М33

*Рецензенты:*

доктор физико-математических наук, профессор Казанского государственного  
энергетического университета им. *В.А. Голенищев-Кутузов*;

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник АНТ  
*Р.Г. Усманов*

**Матухин В.Л., Ермаков В.Л.**

М33      Физика твердого тела: Учеб. пособие / В.Л. Матухин, В.Л.  
Ермаков. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2008. – 200 с.

Изложены начальные основы курса физики твердого тела. Рассмотрены общие вопросы кристаллического строения и динамика решетки. Обсуждается зонная теория и на ее основе электрические свойства металлов и полупроводников, а также магнитные свойства твердых тел. Даются необходимые представления физики сверхпроводимости.

Пособие предназначено для студентов факультета электронной техники и автоматизации.

УДК 530.145

© Матухин В.Л., Ермаков В.Л., 2008

© Казанский государственный энергетический университет, 2008

*Учебное издание*

**Матухин Вадим Леонидович,  
Ермаков Владимир Львович**

**ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Учебное пособие  
по курсу  
«Физика»

(Кафедра физики КГЭУ)

Редактор издательского отдела  
Компьютерный набор и верстка

Изд. лиц. ИД № 03480 от 08.12.00. Подписано в печать .  
Формат 60 × 84/16. Гарнитура «Times». Вид печати РОМ.  
Физ. печ. л. . Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. .  
Тираж 200 экз. Заказ № 2957.

Издательский отдел КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51  
Типография КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51

# 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Большинство твердых тел представляет собой кристаллы. Изучение различных свойств кристаллов, процессов, происходящих в них при различных воздействиях, стало возможным благодаря расширению и углублению представлений о природе межатомного взаимодействия и электронного строения вещества.

## 1.1. Межатомные взаимодействия и классификация твердых тел Энергия связи

Все механизмы связи между атомами, приводящие к образованию молекул и кристаллов, обусловлены силами электрического притяжения и отталкивания, т.е. имеют электрическую природу. Типы и силы связи зависят от конкретного строения электронных оболочек взаимодействующих атомов. Традиционно в твердых телах выделяют ионную, ван-дер-ваальсовую, ковалентную и металлическую связи. Характер межатомных сил лежит в основе одной из классификаций твердых тел. Согласно этой классификации все твердые тела разделяют на четыре типа: ионные, молекулярные, ковалентные и металлические кристаллы. Ни одна связь не встречается в чистом виде, и данное вещество относится к тому или другому типу по характеру преобладающей связи.

При рассмотрении межатомных связей вводят следующие характеристики: первый потенциал ионизации и энергию сродства атома к электрону. Первый потенциал ионизации ( $J$ ) соответствует энергии, необходимой для отрыва электрона от нейтрального невозбужденного атома. Минимальные значения потенциала ионизации имеют атомы щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs). Энергию ( $\mathcal{E}$ ), освобождающуюся при присоединении электрона к нейтральному невозбужденному атому с образованием аниона, называют энергией сродства атома к электрону. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов F, Cl, Br, I. При взаимодействии атомов одного сорта с атомами другого сорта характер химической связи определяется их способностью захватывать или отдавать валентные электроны. Эта способность характеризуется так называемой электроотрицательностью атомов  $X$ . За приближенное значение электроотрицательности принимают среднее арифметическое первого ионизационного потенциала и энергии сродства к электрону:

$$X=1/2(J+\text{Э}). \quad (1.1)$$

Все элементы периодической таблицы можно расположить в ряд по значению электроотрицательности. Каждый ряд начинается с наиболее электроположительных элементов, т.е. наиболее склонных к образованию положительных ионов (щелочные металлы). На другом, правом, конце каждого ряда располагаются наиболее электроотрицательные элементы, т.е. такие, которые наиболее легко образуют отрицательные ионы (галогены). Таким образом, в левой части каждого ряда располагаются элементы с наиболее сильно выраженными металлическими свойствами (металлы), а в правой – элементы с неметаллическими свойствами (металлоиды). Связь между сильно электроположительными металлами и электроотрицательными неметаллами трактуется как ионная связь. Так как она осуществляется между противоположно заряженными ионами, то ее называют – по полярности ионов – гетерополярной. К гомополярным относят металлическую и ковалентную связи. Названные типы связей являются предельными случаями химического взаимодействия.

Для количественной оценки энергии связи атомов в твердом теле рассмотрим случай молекулы, состоящей из двух атомов А и В. Если атомы находятся далеко друг от друга, то они ведут себя как свободные. Энергия такой системы равна сумме энергий этих атомов, которую можно произвольно принять за нуль. Атомы не взаимодействуют друг с другом до тех пор, пока расстояние  $r$  между ними велико по сравнению с  $(r_a + r_b)$ , где  $r_a$  и  $r_b$  – радиусы атомов А и В. При уменьшении расстояния между атомами энергия системы понижается по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов и возникает сила притяжения, чему соответствует понижение потенциальной энергии взаимодействия системы  $U(r)$ . При некотором расстоянии  $r = r_0$  энергия  $U(r)$  достигает минимального значения, которое соответствует силе:

$$F = -\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0. \quad (1.2)$$

Этот минимум обязательно существует, иначе вообще не смогла бы образоваться молекула. При дальнейшем сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания, быстро возрастающие с уменьшением  $r$ , что также сопровождается возрастанием потенциальной энергии  $U(r)$ . Такое поведение может быть описано путем представления полной потенциальной энергии в виде суммы двух членов, из которых

один (отрицательный) соответствует энергии сил притяжения, а другой (положительный) – энергии сил отталкивания:

$$U(r) = U_{\text{пр}}(r) + U_{\text{от}}(r). \quad (1.3)$$

На рис. 1.1 схематически изображены кривые этих потенциалов и суммарная кривая, соответствующая полной потенциальной энергии системы.

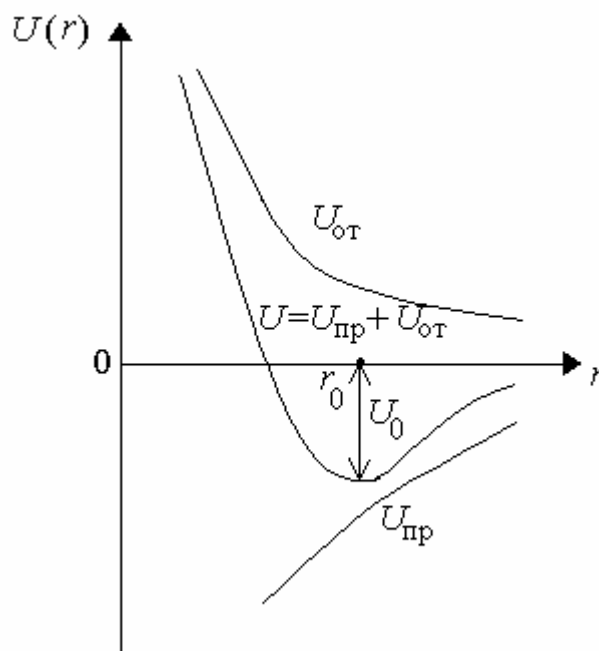


Рис. 1.1. Зависимость полной потенциальной энергии взаимодействия двух атомов

При  $r = r_0$ , соответствующем минимуму энергии системы, силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания  $F_{\text{пр}} = F_{\text{от}}$ , при этом образуется молекула АВ со стабильной конфигурацией. Глубина минимума  $U(r)$  равна энергии связи атомов в молекуле. Для оценки энергии связи, необходимо знать зависимость потенциалов притяжения и отталкивания от расстояния  $r$  между взаимодействующими атомами. Конкретный вид этих зависимостей определяется природой взаимодействующих атомов.

## Ионная связь

Ионная связь характерна для соединений, у которых один элемент является металлом, а другой близок к последней группе периодической системы элементов, например, для щелочно-галогидных соединений (NaCl, KBr, LiF). При образовании этих соединений атомы галогенов (F, Cl, Br, I), обладающие большим сродством к электрону, захватывают валентные электроны щелочных металлов (Na, K, Li), имеющих низкие ионизационные потенциалы. При этом образуются анионы и катионы, в результате их кулоновского взаимодействия и образуется решетка типа NaCl.

К ионным кристаллам относится большое число диэлектриков с высоким значением удельного электрического сопротивления. Их электропроводность при комнатной температуре более чем на 20 порядков меньше электропроводности металлов. Большинство ионных кристаллов прозрачны в видимой области электромагнитного спектра.

Выражение для энергии взаимодействия  $i$  и  $j$  ионов, находящихся на расстоянии  $r_{ij}$  и имеющих заряды  $Z_1e$  и  $Z_2e$  содержит два члена:

$$U_{ij} = -\left(Z_1Z_2e^2 / r_{ij}\right) + b / r_{ij}^n, \quad (1.4)$$

где первый член соответствует потенциалу сил притяжения, а второй – потенциалу сил отталкивания. Полагая  $r_{ij} = r\delta_{ij}$ , где  $r$  – расстояние между ближайшими соседними ионами, и суммируя по всем ионам при  $i \neq j$ , найдем энергию взаимодействия  $i$ -го иона со всеми другими ионами:

$$U_i = -\left(AZ_1Z_2e^2 / r\right) + B / r^n. \quad (1.5)$$

Здесь

$$A = \sum_{j \neq i} (\pm 1 / \delta_{ij}), \quad B = b \sum_{j \neq i} (1 / \delta_{ij}^n) \quad (1.6)$$

– **структурные суммы. Структурная сумма  $A$  получила название постоянной Маделунга, она зависит от координационного числа и типа кристаллической структуры.**

Используя выражение (1.5) запишем полную энергию решетки  $U(r)$  кристалла, содержащего  $2N$  ионов, в виде



$$U(r) = NU_i = -N \left( Z_1 Z_2 e^2 A / r - B / r^n \right). \quad (1.7)$$

Заметим, что показатель степени  $n$  для большинства ионных кристаллов изменяется в пределах от 6 до 10.

### Водородная связь

Водородная связь является частным случаем **межмолекулярных связей**. Это **диполь-дипольная** связь двух **постоянных** диполей. Сначала рассмотрим зависимость этой связи от расстояния.

Постоянный дипольный момент создает электрическое поле  $E \sim p_1 / r^3$ , которое действует на другой диполь. Энергия взаимодействия этих диполей равна потенциальной энергии диполя  $p_2$  в электрическом поле  $E$ , а сила взаимодействия диполей (градиент потенциальной энергии) уменьшается с расстоянием как  $F \sim 1 / r^4$ .

$$\begin{aligned} U &\sim p_2 p_1 / r^3; \\ F &\sim 1 / r^4; \end{aligned} \quad (1.7.1)$$

Для возникновения водородной связи нужно, чтобы в молекуле был один или несколько атомов водорода, связанных с небольшими, но электроотрицательными атомами, например: O, N, F. Важно, чтобы у этих электроотрицательных атомов были неподеленные электронные пары. Поэтому водородные связи характерны для таких веществ, как вода  $H_2O$ , аммиак  $NH_3$ , фтороводород  $HF$ . Водородные связи приблизительно в 20 раз менее прочные, чем ковалентные, но именно они заставляют воду быть жидкостью или льдом в обычных условиях. Водородные связи разрушаются только тогда, когда жидкая вода переходит в пар. Рассмотрим природу этой связи на примере воды.

Вода – весьма своеобразное соединение. Прежде всего – она кипит и затвердевает при аномально высоких, для ее малого молекулярного веса, температурах. Действительно, вода –  $H_2O$  – кипит при 373 К, а твердеет при 273 К, в то время как  $O_2$  кипит при 90 К и твердеет при 54 К;  $H_2$  кипит при всего 20 К и плавится при 4 К. То, что структуры воды и льда с трудом разрушаются теплом, показывает, что молекулы воды очень сильно связаны между собой связью атомов O и H, принадлежащих к различным молекулам  $H_2O$ . За это ответственна связь именно между O и H, так как и  $O_2$ , и  $H_2$  в отдельности легко кипят и плавятся.

В молекуле воды две электронные пары образуют полярные ковалентные связи между атомами водорода и кислорода, а оставшиеся две электронные пары остаются свободными и называются **неподеленными**. Молекула воды полярна. Это значит, что на ее атомах есть небольшие («парциальные») электрические заряды: на электроотрицательном O – отрицательный, на H – положительный. Заряды на полярных атомах появляются в результате того, что электроотрицательные атомы O оттягивают электронные облака от соседних H атомов. В результате на атомах водорода возникают небольшие положительные заряды, а на O – отрицательный заряд. Молекула имеет угловое строение, угол H–O–H составляет 104,5 градусов. Водородная связь (на рисунке она обозначена пунктиром) возникает при взаимодействии обделенного электронами атома водорода одной молекулы воды с неподеленной электронной парой атома кислорода другой молекулы воды.

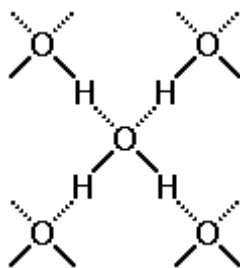


Рис. 1.1.1. Водородные связи между молекулами воды (обозначены пунктиром)

Водородные связи во многом обуславливают физические свойства как воды так и многих органических жидкостей (спирты, карбоновые кислоты, амиды карбоновых кислот, сложные эфиры). Аномально высокая теплоемкость воды и многоатомных спиртов обеспечивается многочисленными водородными связями. Одна молекула воды может образовать до четырёх классических водородных связей с соседями. Водородные связи повышают температуру кипения, вязкость и поверхностное натяжение жидкостей. Водородные связи ответственны за многие другие уникальные свойства воды. Именно поэтому вода может находиться в жидком и даже в твердом состоянии (лед) в условиях, в которых похожие соединения водорода с более тяжелыми элементами (серой, селеном и т.д.) газообразны. Лед имеет гексагональную решетку, в которой атомы кислорода выстроены упорядочено, образуя правильные шестиугольники, а атомы водорода расположены хаотично. В кристалле льда между молекулами остаются пустоты.

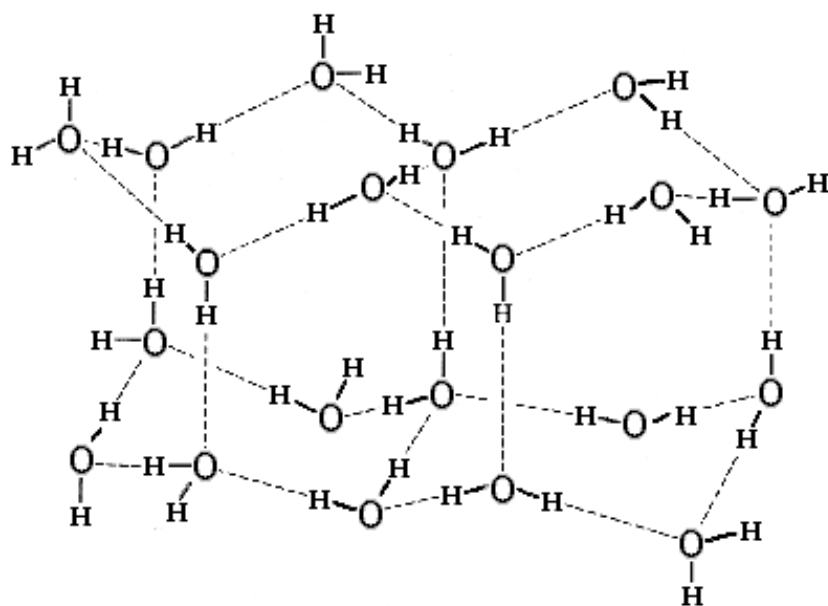


Рис.1.1.2. Структура льда (водородные связи обозначены пунктиром; видны небольшие полости, образованные молекулами  $H_2O$ )

Наличие пустот в структуре льда приводит к тому что

- лед менее плотен, чем вода, он плавает в ней (большинство других веществ при замерзании увеличивает свою плотность);

- под сильным давлением (например, лезвия конька) температура плавления понижается. Этим же объясняется спекание кусков льда или снежинок в монолит.

Ажурная структура льда при плавлении разрушается и «обломки» (молекулы воды) занимают меньший объем (тот же эффект как при разрушении здания).

Водородная связь молекул воды носит электрическую природу. То, что она связана именно с электронами и зарядами, а не с ядрами водородных атомов, прямо следует из того, что температуры и теплоты кипения и плавления легкой ( $H_2O$ ) и тяжелой ( $D_2O$ ) воды практически совпадают, — несмотря на двукратное различие в массах ядер D и H.

У каждой H-связи один донор и один акцептор. При этом H почти всегда выступает донором только одной H-связи, а O может быть акцептором двух H-связей.

Большинство из существующих во льду водородных связей сохраняется и в жидкой воде. Это следует из малости теплоты плавления льда (320 Дж/г) по сравнению с теплотой кипения воды (2400 Дж/г). Можно было бы сказать, что в жидкой воде рвется только  $320/(2400 + 320) = 12\%$  из существующих во льду водородных связей. Однако эксперименты по инфракрасному поглощению O-H групп показывают, что происходит

одновременное ослабление всех водородных связей. Если бы одни связи разорвались а другие сохранились, то в жидкой воде было бы два сорта О-Н групп – образующие водородные связи и не образующие их. Тогда одни О-Н группы в воде колебались бы так же (с той же частотой), как во льду (где они образуют водородные связи), а другие – как в веществах, где они водородных связей не образуют. Тогда спектр воды был бы «двугорбым» – имел бы два максимума инфракрасного поглощения, соответствующие двум состояниям О-Н групп, двум их характерным частотам колебаний. В реальности же наблюдается один максимум что говорит о наличии только одного вида групп О-Н. Это показывает, что картина, в которой часть водородных связей в воде разорвана, а часть сохранена, строго говоря, неверна. Однако она столь проста и удобна для описания термодинамических свойств воды, что ею широко пользуются.

### Ван-дер-ваальсовая связь

Силы ван-дер-ваальса также являются **диполь-дипольными силами**, как и водородная связь. Но в отличие от водородной связи ван-дер-ваальсовые силы – это **взаимодействие неполярных молекул**, в которых дипольный момент не постоянный, а флюктуирующий.

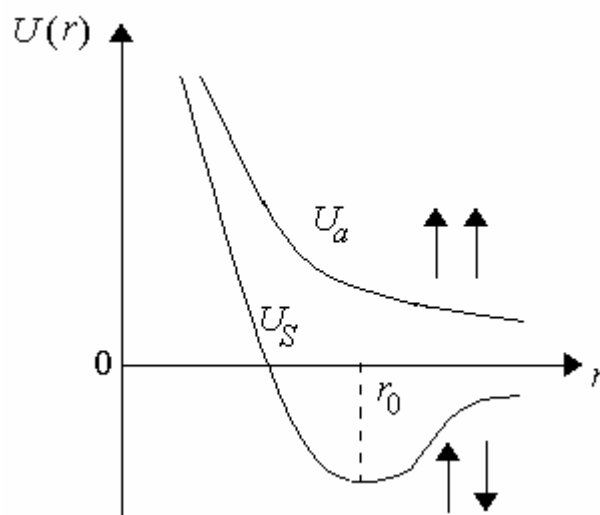
Под действием ван-дер-ваальсовых сил образуются так называемые молекулярные кристаллы, к числу которых относятся почти все кристаллы органических веществ. В молекулярных кристаллах в узлах решетки находятся молекулы или нейтральные атомы. Возникновение ван-дер-ваальсовой связи связано с тем, что, несмотря на отсутствие среднего дипольного момента, у атома имеется флюктуирующий дипольный момент, определяемый мгновенным положением электронов на орбитах  $p_1$ . Этот случайно возникший дипольный момент создает электрическое поле  $E \sim p_1/r^3$ , которое поляризует соседний атом, создавая диполь  $p_2 = \alpha E$  ( $\alpha$  – диэлектрическая восприимчивость). Энергия взаимодействия этих диполей равна потенциальной энергии диполя  $p_2$  в электрическом поле  $E$ , а силы взаимодействия (градиент потенциальной энергии) уменьшаются с расстоянием как  $1/r^7$ .

$$\begin{aligned}
 U &\sim -p_2 p_1 / r^3 = -\alpha p_1^2 / r^6, \\
 F &\sim 1/r^7.
 \end{aligned}
 \tag{1.8}$$

Энергия связи в молекулярных кристаллах довольно мала: 0,1 эВ на один атом. В ионных и ковалентных твердых телах энергия связи больше раз в 100, т.е. 10 эВ на атом. В металлах энергия связи находится в пределах от 1 до 5 эВ на атом. Поэтому молекулярные кристаллы имеют низкую температуру плавления и возгонки. В отношении электрических свойств молекулярные кристаллы являются идеальными изоляторами, обладающими высоким удельным сопротивлением и оптическими свойствами, характеризующимися низким показателем преломления и низкой диэлектрической проницаемостью. В последнее время интенсивно исследуются молекулярные кристаллы, называемые фуллеритами, состоящие из молекул – фуллеренов, содержащих шестьдесят атомов углерода ( $C_{60}$ ).

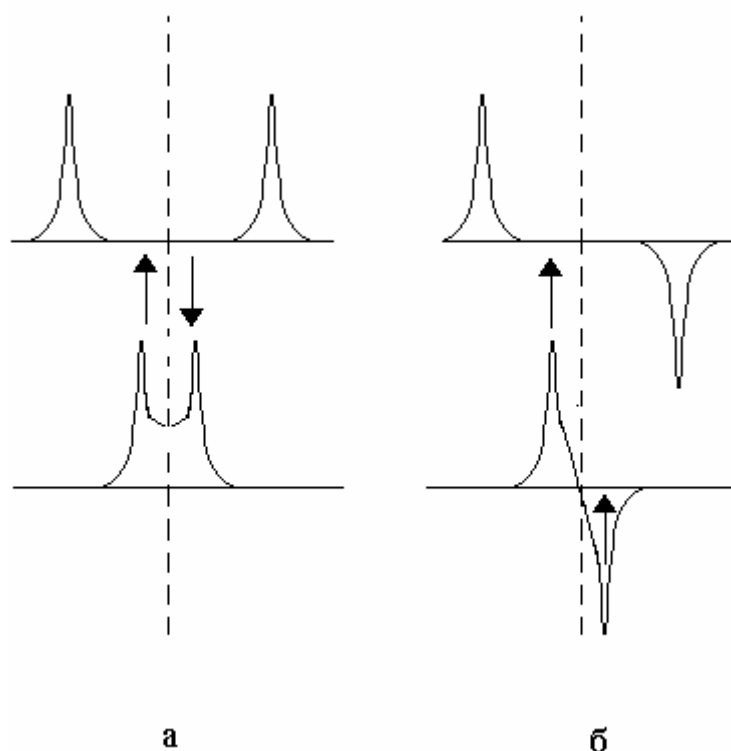
### Ковалентная связь

Рассмотрим природу ковалентной связи на примере молекулы водорода  $H_2$ . Главную роль в образовании этой связи играют обменные силы, возникающие из-за того же самого кулоновского взаимодействия электронов и принципа Паули, учитывающего корреляцию в движении электронов, обусловленную наличием спина. Энергия связи может быть получена путем решения уравнения Шредингера, которое для молекулы водорода имеет два решения: симметричное относительно перестановки координат электронов (замена местами), соответствующее состоянию с антипараллельными спинами электронов и антисимметричное, когда спины параллельны. График потенциальной энергии взаимодействия, соответствующей каждому из этих решений, показан на рис. 1.2.



**Рис. 1.2. Потенциальная энергия взаимодействия водородных атомов при параллельных и антипараллельных ориентациях электронных спинов**

Как видно из приведенного графика, образование молекулы в случае параллельных спинов невозможно. Если же спины электронов антипараллельны, то энергия имеет минимум при  $r = r_0$ , что соответствует образованию молекулы водорода  $H_2$ .



**Рис. 1.3. Качественное изображение волновой функции электронов с параллельными (б) и антипараллельными (а) спинами при различных расстояниях между ядрами атомов водорода**

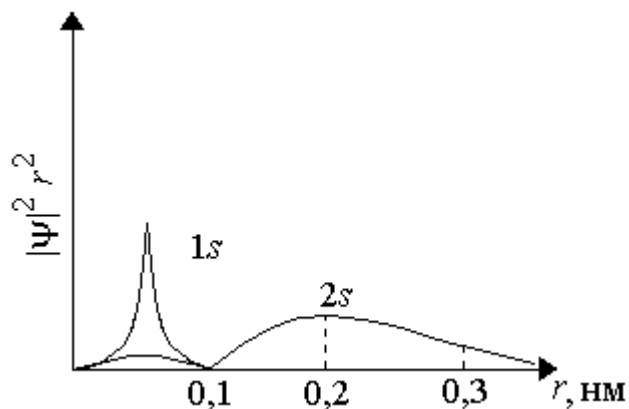
На рис. 1.3 изображены симметричные (спины электронов антипараллельны) и антисимметричные (спины параллельны) координатные волновые функции электронов. Обе комбинации координатной и спиновой частей волновой функции обеспечивают антисимметрию полной волновой функции. Когда электроны находятся далеко друг от друга, волновые функции электронов не перекрываются. При сближении атомов водорода координатная часть волновой функции существенно отличается для параллельных и антипараллельных спинов. Энергия электрона состоит из двух частей – электростатической потенциальной энергии электрона в поле двух протонов и кинетической энергии, пропорциональной градиенту волновой функции. При антипараллельных спинах оба этих слагаемых становятся меньше. Вероятность пребывания электронов в области между

ядрами достаточно велика и, находясь в этой области, электроны притягивают ядра к себе, что приводит к уменьшению потенциальной энергии, а кинетическая энергия меньше, так как в области между ядрами градиент волновой функции равен нулю. Если же спины параллельны, то волновая функция обращается в нуль посередине, между ядрами, электронная плотность между ядрами минимальна, и они отталкиваются друг от друга, тем самым увеличивается потенциальная энергия, а кинетическая энергия электронов, в этом случае, также оказывается больше.

Классическими примерами ковалентных кристаллов являются алмаз, кремний, германий. Все эти кристаллы имеют так называемую «структуру алмаза». Эта структура характеризуется тем, что каждый атом в решетке связан с четырьмя ближайшими соседями. У углерода есть два электрона в *s*-состоянии, два в *p*-состоянии. При сближении атомов электронные оболочки перестраиваются так, что все четыре электрона становятся неспаренными. Распределение электронной плотности оказывается сильно неоднородным, направленным и обладает тетраэдрической симметрией. На каждую связь рассматриваемый атом «выделяет» один из четырех валентных электронов. Каждый из соседних атомов также «выделяет» по одному электрону на каждую связь и атомы оказываются связанными не менее прочно, чем в ионных кристаллах. Кристаллы с ковалентной связью обладают высокой твердостью и малой электропроводностью при низких температурах.

### Металлическая связь

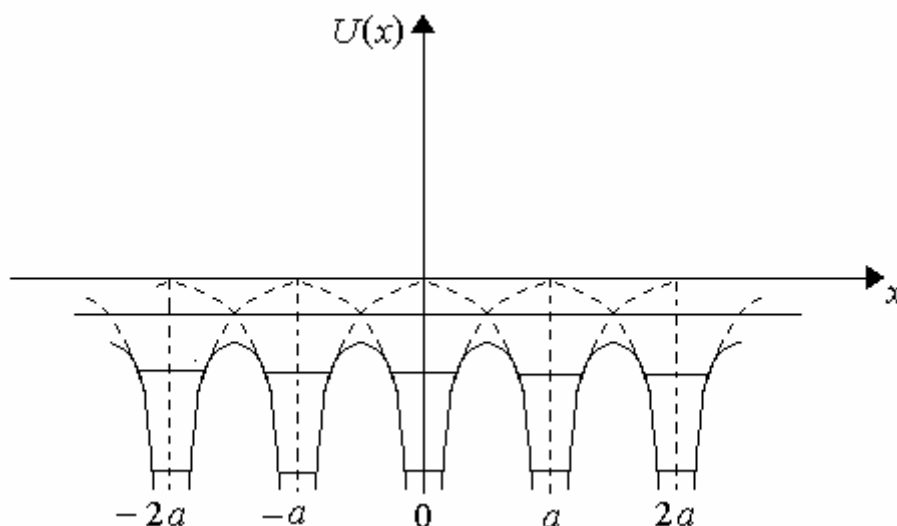
Известно, что у атомов первых групп периодической системы элементов (левая часть таблицы) на последней оболочке заполнено электронами лишь небольшое количество мест. Волновые функции тех электронов, которые находятся на этой оболочке, гораздо сильнее «размазаны» в пространстве, чем волновые функции электронов предпоследней, полностью занятой оболочки. На рис. 1.4 изображены графики зависимости  $|\psi|^2 r^2$  (вероятности нахождения электрона) для электронов лития в *1s* и *2s* состояниях.



**Рис. 1.4. Радиальное распределение плотности электронов**

Видно, что  $2s$ -электроны, в среднем, находятся от ядра примерно в пять раз дальше, чем  $1s$ -электроны. При сильном сближении атомов (до соприкосновения  $1s$ -оболочек) среднее расстояние  $2s$ -электронов до «чужих ядер» оказывается меньшим, чем до «своего» ядра. Приближение внешних электронов к положительно заряженному ядру, «своему» или «чужому» вызывает уменьшение потенциальной энергии системы. Причину, мешающую электрону упасть на «свое» ядро, можно понять из соотношения неопределенностей. При приближении электрона к ядру неопределенность координаты уменьшается, при этом возрастает  $\Delta p \approx 2\pi\hbar / \Delta x$ , с ростом  $\Delta p$  растет и кинетическая энергия. При уменьшении расстояния между электроном и ядром рост кинетической энергии перегоняет уменьшение потенциальной энергии, и полная энергия электрона начинает расти. Дальнейшее уменьшение расстояния между электроном и ядром становится энергетически невыгодным, так что «упасть» на ядро электрон не может. Сближение электронов с соседними ядрами так же понижает потенциальную энергию, как и сближение со «своим» ядром. Кинетическая энергия электронов при этом не увеличивается, так как область распространения электронов не сужается. Поэтому полная энергия системы при сближении атомов уменьшается. Уменьшение энергии системы при более плотной «упаковке» атомов означает появление сил притяжения между атомами. При таком сближении атомов потенциальные ямы поверху сливаются (рис. 1.5). Если в «области слияния» имеются электронные уровни, то соответствующие электроны «обобществляются» и принадлежат всему кристаллу. Так возникает металлическая связь.





**Рис. 1.5. Обобществление электронов в кристаллах**

Таким образом, для появления металлической связи нужно, чтобы в атоме присутствовали слабо связанные электроны. Свободно передвигающиеся в металлических кристаллах электроны ведут себя подобно газу и в физической литературе часто так и называются – электронным газом (движение электронов, конечно, носит квантовый характер). Выигрыш в энергии, получаемый при образовании металлической связи, оказывается тем заметнее, чем большее число соседей имеет атом (напомним, что при ковалентной связи существенны расстояния только до тех соседей, с которыми образуется связь). Предел сближению атомов кладет отталкивание заполненных оболочек, связанное с принципом Паули.

## 1.2. Основы кристаллографии

### Кристаллическая решетка

При достаточно низких температурах многие вещества находятся в кристаллическом состоянии. Основной особенностью кристаллов, отличающих их от жидкостей и аморфных твердых тел, является периодичность пространственного расположения атомов, молекул или ионов, из которых состоит кристалл. Такая периодичность, т.е. четкая корреляция в расположение атомов, удаленных друг от друга на значительные расстояния, получила название дальнего порядка. В жидкостях и аморфных телах имеется лишь ближний порядок – корреляция в расположении ближайших соседей.

Идеальный монокристалл представляет собой бесконечное повторение в пространстве идентичных блоков одинаковой ориентации. Каждый блок, называемый базисом, может представлять собой атом, молекулу, либо группу атомов или молекул. Базис – это количество вещества, содержащееся в элементарной ячейке, которая имеет форму трехмерного параллелепипеда. Перемещая этот параллелепипед на определенные дискретные расстояния во всех трех направлениях, можно заполнить все пространство.

Периодичность решетки проявляется в так называемой трансляционной симметрии. Согласно этой симметрии можно выбрать три вектора трансляции переноса  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  таким образом, что оператор трансляции  $\vec{R} = m_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + p_3 \vec{c}$  (где  $m_1, n_2, p_3$  – произвольные целые числа) будет соединять два положения в кристалле, имеющие одинаковые атомные окружения. В кристалле локальное расположение атомов вблизи любой точки  $\vec{r}$  должно быть тем же самым, что и вблизи любого множества точек  $\vec{r}'$ , связанных с  $\vec{r}$  соотношением  $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}$ . Множество операторов трансляции  $\vec{R}$  определяет пространственную решетку или решетку Браве. Понятие пространственной решетки является чисто геометрическим. Реальная кристаллическая решетка получается, когда базисы заполняют все пространство вокруг каждой геометрической точки решетки Браве.

Параллелепипед, имеющий в качестве ребер векторы  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , называется примитивной ячейкой. Примитивная ячейка является частным случаем элементарной ячейки. Посредством соответствующих операций трансляций с помощью элементарной ячейки можно заполнить все пространство кристаллической структуры. Примитивная ячейка является ячейкой с минимальным объемом. Выбор примитивной ячейки для заданной кристаллической решетки в известной степени произволен. Отметим, что даже в случае кубической структуры элементарная ячейка в форме куба может оказаться не самой удобной. Вместо такой ячейки можно использовать так называемую ячейку Вигнера-Зейтца, которая строится следующим образом. Проведем через середины отрезков, соединяющих центр куба с ближайшими соседними атомами, плоскости, перпендикулярные этим отрезкам. Многогранник, ограниченный этими плоскостями, и представляет собой ячейку Вигнера-Зейтца.

Представляют интерес следующие геометрические свойства кристаллических решеток:

- а) количество ближайших соседей  $N$  для каждого атома (иона) – координационное число;
- б) атомный радиус  $r_a$ , определяемый  $1/2$  расстояния между ближайшими соседями;

в) степень упаковки  $f$ , равная отношению объема, занятого атомами (как твердыми шарами) в элементарной ячейке, к ее объему.

## Симметрия кристаллов

Поскольку периодичность – общее свойство всех совершенных кристаллических решеток, одного этого свойства недостаточно для классификации большого количества кристаллических веществ. Помимо периодичности учитывается симметрия каждого кристалла относительно вращения вокруг определенных точек решетки, отражения в определенных атомных плоскостях и инверсии, а также комбинации таких операций друг с другом и с трансляциями. (В общем случае симметрия тела выражает его свойства совмещаться с самим собой при определенных перемещениях, называемых операциями симметрии).

Типичной операцией симметрии является вращение вокруг оси, проходящей через какую-нибудь точку решетки. Существуют решетки, имеющие оси вращения первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядка, которые соответствуют поворотам на углы  $2\pi$ ,  $\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  и  $2\pi/6$ . Оси вращения иначе называют поворотными осями. Они обозначаются цифрами 1, 2, 3, 4 и 6. Не существуют кристаллические решетки, имеющие поворотные оси пятого или седьмого порядка.

К симметричным преобразованиям относится зеркальное отражение относительно плоскости, проходящей через выбранную точку решетки. Эта плоскость называется плоскостью зеркального отражения и обозначается буквой  $m$ . Операция симметрии, называемая инверсией, состоит из поворота на угол  $\pi$  и последующего отражения в плоскости, перпендикулярной к оси поворота. В результате радиус-вектор  $r$  замещается на  $-r$ .

Было показано, что в силу точечной симметрии кристаллической решетки, в трехмерном пространстве не может быть построено более 14 различных типов решеток. Такие решетки получили название решеток Бравэ. Пространственные решетки Бравэ показаны на рис. 1.6 и перечислены в таблице 1.1.

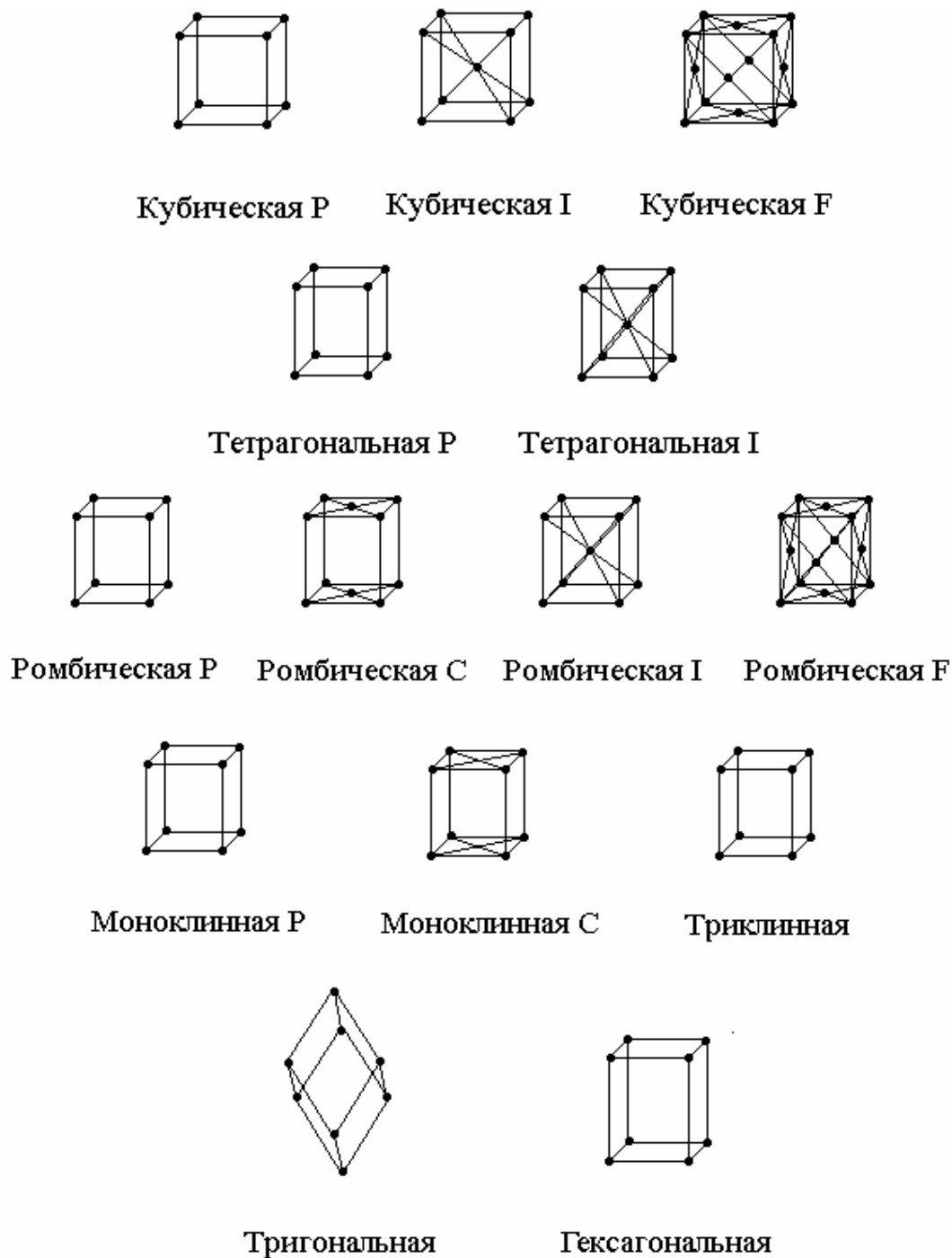


Рис. 1.6. Трехмерные решетки Бравэ

Таблица 1.1. Элементарные ячейки четырнадцати пространственных решеток Бравэ

Кристаллографическая система	Число ячеек в системе	Символ ячейки	Характеристики элементарной ячейки
Триклинная	1	P	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$

Продолжение таблицы 1.1

Моноклинная	2	P, C	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	2	P, I	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	3	P, I, F	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	1	R	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = <120^\circ \neq 90^\circ$
Гексагональная	1	P	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Классификация решеток Бравэ производится по отношению к симметрии рассмотренных поворотов и отражений. В соответствии с этой классификацией решетки Бравэ делятся на семь кристаллических систем или сингоний: триклинная, моноклинная, ромбическая, тетрагональная, тригональная, гексагональная, кубическая. Каждая из решеток данной сингонии обладает центром инверсии и вполне определенной совокупностью осей и плоскостей симметрии.

Обычно каждой сингонии сопоставляется некоторая геометрическая фигура, построенная на определенном числе ближайших узлов соответствующей решетки Бравэ и обладающая всеми элементами симметрии рассматриваемой сингонии. Такой фигурой является либо параллелепипед, либо призма. При анализе симметрии этих фигур оказывается, что внутри одной и той же сингонии иногда может быть произведено дополнительное подразделение на несколько типов решеток Бравэ. Решетка Бравэ относится к тому или иному типу в зависимости от того, находятся узлы решетки только в вершинах упомянутой фигуры или также на ее гранях, на основаниях (базе), в ее центре. Различают следующие типы решеток Бравэ: примитивная решетка данной сингонии (P), базоцентрированная (C), гранецентрированная (F), объемноцентрированная (J) и ромбоэдрическая (R).

### Кристаллографические обозначения

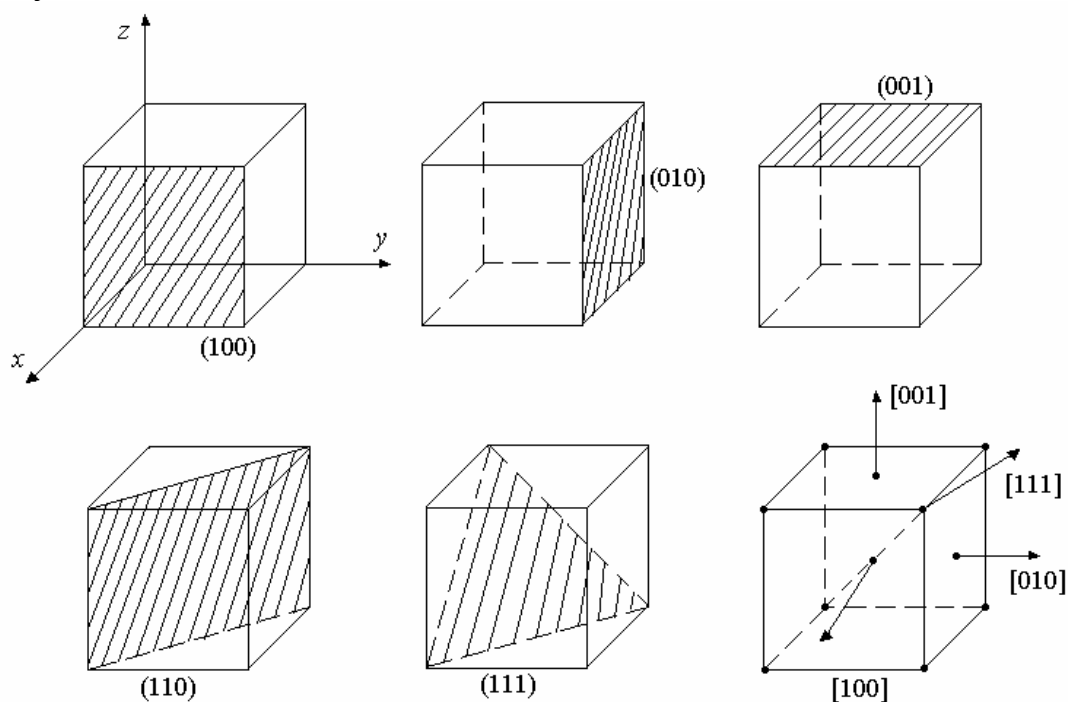
Из-за кристаллической природы твердых тел многие физические свойства являются анизотропными, т.е. зависят от направления в кристалле; такие свойства описываются тензорами. По этой причине способ задания плоскостей и направлений в кристаллах играет важную роль при их структурном анализе. В кристаллографии разработана специальная система условных обозначений. Через узлы кристаллической решетки (решетки Бравэ) можно проводить различные системы параллельных плоскостей. Плоскости

можно выбирать различными способами, но каждая такая система охватывает все узлы решетки. Чем плотнее расположены узлы решетки на плоскостях, тем больше расстояние между плоскостями. Наибольший интерес представляют кристаллические плоскости с большой плотностью узлов.

Расположение кристаллических плоскостей принято характеризовать индексами Миллера, состоящими из трех целых чисел, заключенных в круглые скобки ( $hkl$ ). Эти индексы определяются следующим способом: их значения обратно пропорциональны длинам отрезков, отсекаемых плоскостью на осях декартовой системы координат. Эти значения нормализуют, представляя их ближайшими целыми числами:  $h:k:l = (n_1)^{-1}:(n_2)^{-1}:(n_3)^{-1}$ . Таким образом, для нахождения индексов Миллера необходимо:

1. Найти точки пересечения плоскости с координатными осями.
2. Измерить длину отсеченных отрезков, используя в качестве единицы длины постоянные решетки.
3. Найти обратные величины и округлить результат до ближайших целых чисел.

Использование индексов Миллера проще всего продемонстрировать на примере кубической решетки (рис. 1.7). Если плоскость пересекает координатную ось в бесконечности, то соответствующий индекс Миллера равен нулю.

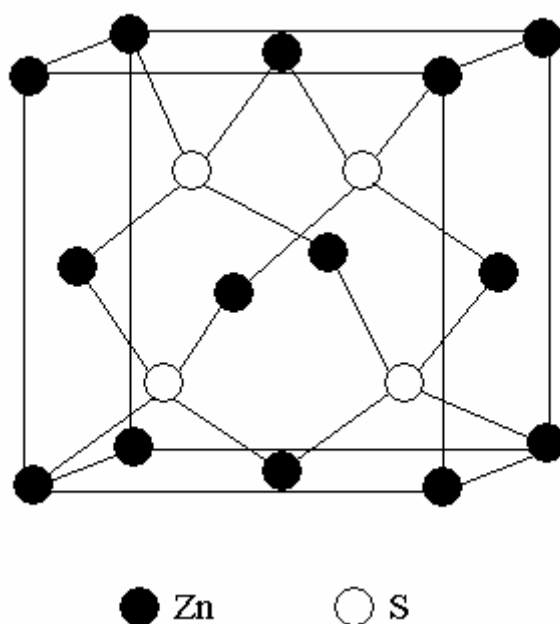


**Рис. 1.7. Примеры обозначения осевых плоскостей и направлений в кубических кристаллах**

Для указания кристаллографических направлений используют обозначения тремя целыми числами в квадратных скобках:  $[hkl]$ . Это направление определяют как набор наименьших целых чисел, относящихся друг к другу как косинусы углов между данным направлением и осями элементарной ячейки. Иными словами, числа  $h, k, l$  пропорциональны длинам векторов, направленных вдоль элементарной ячейки, которые в сумме составляют вектор, ориентированный в данном направлении. Например, в кубических кристаллах направление оси  $x$  запишется как  $[100]$ , отрицательное направление оси  $y$   $[0\bar{1}0]$  и т.д.

### Кристаллическая структура некоторых соединений

Многие соединения с определенной долей ионности связей и с не слишком большим отношением размеров аниона и катиона имеют тетраэдрическую конфигурацию ближайших соседей. На рис. 1.8 изображена структура цинковой обманки (или сфалерита) – соединения  $ZnS$  (элементов II и VI групп). Такую же структуру имеют и соединения элементов III и V, а также I и VII групп. Сфалерит отличается от алмаза только тем, что две его г.ц.к. – подрешетки состоят из различных атомов; поэтому ближайшими соседями атомов цинка оказываются четыре атома серы и, наоборот, ближайшими соседями атома серы оказываются четыре атома цинка. Двенадцать ближайших соседей атома цинка во второй координационной сфере – также атомы цинка, поскольку во второй координационной сфере – атомы цинка, поскольку во второй координационной сфере г.ц.к. – решетки содержится именно двенадцать соседей.



### Рис. 1.8. Кубическая модификация структуры сульфида цинка (сфалерита)

Соединения с сильно выраженной ионной связью и одинаковыми числами анионов и катионов кристаллизуются в решетках типа NaCl и CsCl. Выбор энергетически наиболее благоприятной кристаллической структуры определяется соотношением радиусов аниона и катиона и в такой структуре должна быть исключена возможность контакта аниона с анионом.

Перовскит – это другой пример вещества с относительно сложной молекулой, пространственное строение которой может соответствовать симметрии кубической решетки (рис. 1.9). Сам перовскит (титанат кальция) обладает кубической симметрией при любой температуре; однако в соединениях типа  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  при охлаждении ниже температуры сегнетоэлектрического перехода происходит незначительное смещение к тетрагональной форме.

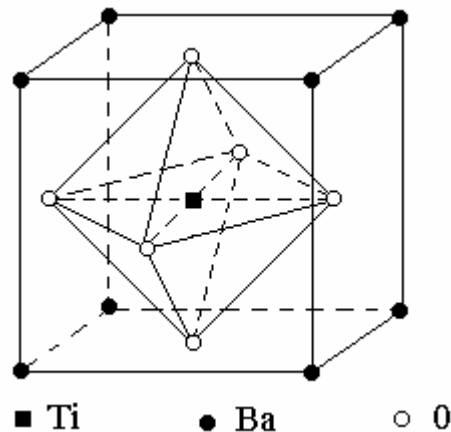


Рис. 1.9. Кубическая (типа перовскита) структура  $\text{BaTiO}_3$

## 1.3. Методы определения атомной структуры твердых тел

### Дифракция как метод исследования

Для исследования кристаллической структуры твердых тел общепринято использовать дифракционные методы, когда длина волны излучения должна быть сравнима с размерами атома. Фурье-анализ данных, полученных дифракционными методами, позволяет определить средние расстояния между рядами атомов и атомными плоскостями в кристалле, углы между ними, симметрию точечных групп, а также координаты отдельных атомов.

В 1912 г. Лауэ высказал предположение, что кристаллы можно рассматривать как трехмерную дифракционную решетку для рентгеновских



лучей, длина волны которых сравнима с межатомными расстояниями, и что на основании дифракционной картины можно судить о правильном расположении атомов в кристалле. Энергию кванта рентгеновского излучения можно определить по его длине волны  $\lambda$ , пользуясь формулой  $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ . В более удобных единицах измерения  $\lambda(\text{Å}) = \frac{12,4}{E(\text{кэВ})}$ , где  $\lambda$  – длина волны в ангстремах ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$ ), а  $E$  – энергия в килоэлектрон-вольтах ( $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ). Для исследования кристаллов требуется рентгеновское излучение с энергией от 10 до 50 кэВ. Такое излучение можно получить как за счет торможения быстрых электронов в металлических мишенях (тормозное излучение), так и при неупругом их столкновении с внутренними электронами атомов мишени (характеристическое излучение). Тормозное излучение имеет широкий непрерывный спектр, характеристическое – линейчатый спектр с узкими линиями.

Когда на атом падает электромагнитная волна, она может быть частично или целиком рассеяна электронами этого атома; частота излучения при этом не меняется. Для длин волн оптического диапазона (порядка  $5000 \text{ Å}$ ) суперпозиция упруго рассеянных отдельными атомами кристалла волн приводит к обычному оптическому преломлению. Однако если длина волны падающего излучения сравнима с постоянной решетки или меньше ее, то можно обнаружить один или более дифрагированных пучков в направлениях, сильно отличающихся от направления падающего пучка.

Длина волны де-Бройля  $\lambda$  нейтрона и его энергия  $E$  связаны формулой  $E = \frac{h^2}{2M_n \lambda^2}$ , где  $M_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$  – масса нейтрона. Для длины волны  $\lambda$  в более употребительных единицах  $\lambda(\text{Å}) \approx \frac{12}{[E(\text{эВ})]^{1/2}}$ , где  $E$  – энергия нейтрона в эВ. Благодаря наличию у нейтронов магнитного момента они взаимодействуют с «магнитными» электронами твердого тела; поэтому использование нейтронов представляет большую ценность для структурного анализа магнитных кристаллов.

Длина волны де-Бройля для электрона  $\lambda$  связана с его энергией уравнением  $E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$ , где  $m = 0,911 \cdot 10^{-30} \text{ кг}$  – масса электрона. В более употребительных единицах  $\lambda(\text{Å}) \approx \frac{12}{[E(\text{эВ})]^{1/2}}$ . Поскольку электроны

представляют заряженные частицы, они сильно взаимодействуют с веществом; глубина их проникновения в кристалл сравнительно невелика. Поэтому структурное исследование методом дифракции электронов наиболее существенно при изучении поверхностей пленок, очень тонких кристаллов и газов.

### Закон Брэгга

Брэгг дал простое объяснение наблюдаемому в кристалле изменению направления лучей, испытавших дифракцию. Предположим, что падающие волны зеркально отражаются от параллельных атомных плоскостей, причем от каждой плоскости отражается лишь очень малая доля падающего излучения, как при отражении от слегка посеребренного зеркала. Наблюдение дифрагированных пучков возможно лишь тогда, когда отраженные от параллельных атомных плоскостей пучки взаимодействуют со взаимным усилением (рис. 1.10). Будем рассматривать только упругое рассеяние, при котором длины волн фотонов или нейтронов не изменяются при отражении. Неупругое рассеяние (рассеяние, сопровождающееся возбуждением упругих волн в кристалле) рассматриваться не будет.

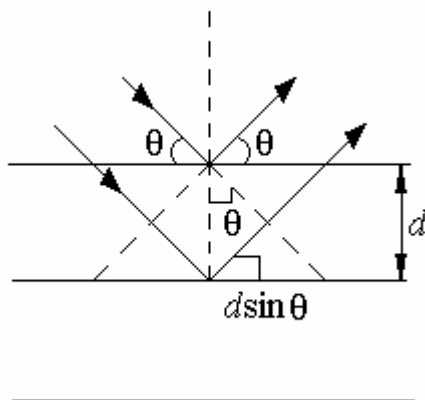


Рис. 1.10. К выводу закона Брэгга

Рассмотрим семейство параллельных, равностоящих друг от друга атомных плоскостей в кристалле; межплоскостное расстояние равно  $d$ . Для лучей, отраженных от соседних плоскостей, разность хода равна  $2d\sin\theta$ , где  $\theta$  – угол, отсчитываемый от атомной плоскости. Излучение будет при интерференции усиливаться в том случае, когда разность хода равна целому числу  $n$  длин волн  $\lambda$ :

$$2d\sin\theta = n\lambda. \quad (1.9)$$

Это и есть закон Брэгга. Отметим, что хотя по предположению отражение от каждой плоскости и происходит зеркально, только при определенных углах  $\theta$  отраженные лучи складываются синфазно, что приводит к появлению сильного отражения (дифрагированного) пучка. Наоборот, если бы каждая плоскость полностью отражала падающий пучок, то только первая плоскость из семейства параллельных плоскостей чувствовала бы излучение и зеркальное отражение, происходило бы при всех длинах волн.

Брэгговское отражение имеет место только при длинах волн  $\lambda \leq 2d$ . Вот почему не может быть использован видимый свет! Рассмотрим излучения с длиной волны  $1,54 \text{ \AA}$ , падающее на кубический кристалл с постоянной решетки  $4,00 \text{ \AA}$ . При отражении от семейства параллельных плоскостей (100) в первом порядке ( $n = 1$ ) имеем:  $\theta = \arcsin(\lambda / 2d) = \arcsin(1,54 / 8) = 11^\circ$ . С уменьшением длины волны уменьшается и угол, так что для гамма-лучей необходимо пользоваться скользящими пучками.

### Атомный фактор рассеяния

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле обусловлена взаимодействием (томсоновским рассеянием) фотонов рентгеновского излучения длиной волны  $\lambda$  с полем заряда всех внеядерных электронов.

Согласно классической томсоновской теории когерентного рассеяния электромагнитной волны свободным электроном, эффективность рассеяния незначительно уменьшается с увеличением угла  $2\theta$  между падающей и отраженной волнами. Однако эффективность когерентного рассеяния рентгеновских лучей электронами кристалла спадает гораздо быстрее с увеличением угла  $2\theta$ . Это происходит из-за того, что электроны, связанные с каждым атомом, распределены в объеме, линейные размеры которого сравнимы с длиной волны рентгеновского излучения.

Для рентгеновских лучей с большой длиной волны и (или) малым углом рассеяния атом с порядковым номером  $Z$  действует как томсоновский точечный рассеиватель с зарядом  $Ze$ . В случае меньших длин волн и (или) больших углов рассеяние на атоме происходит так же, как на томсоновском источнике с эффективным зарядом  $fe$ . Число  $f$  называется атомным фактором рассеяния или формфактором атома. С ростом величины  $\sin\theta/\lambda$  число  $f$  все больше уменьшается по сравнению с  $Z$ .

Обозначим через  $\Psi_n(r)$  пространственную зависимость нормированной волновой функции  $n$ -го электрона, принадлежащего атому с порядковым номером  $Z$ . Тогда в случае рассеяния рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$  можно написать следующее выражение для фактора через угол  $2\theta$ :

$$f = \sum_{n=1}^Z \int_0^{\infty} \frac{4\pi r^2 \psi_n^2(r) \sin[4\pi r(\sin \theta)/\lambda] dr}{4\pi r(\sin \theta)/\lambda}. \quad (1.10)$$

При стремлении  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  к нулю каждый член ряда стремится к единице, что обеспечивает выполнение в пределе малых углов требуемого условия  $f = Z$ .

Атомный фактор рассеяния можно вычислить для изолированного атома по известной плотности электронного заряда, найденной из распределения самосогласованного поля в методе Хартри-Фока. Хотя межатомное взаимодействие несколько меняет распределение заряда, факторы рассеяния в кристалле, как правило, достаточно близки к значениям, даваемым теорией Хартри-Фока.

### Структурный фактор

При написании условия Брэгга уже отмечалось, что выражение (1.9) является лишь необходимым условием эффективного когерентного отражения рентгеновских лучей семейством параллельных плоскостей ( $hkl$ ). Но, даже если угол падения равен углу отражения и для некоторого целого  $n$  выполняется условие Брэгга, интенсивность отраженного луча (если такой луч вообще существует) зависит от величины структурного фактора  $F_{hkl}$  для плоскостей ( $hkl$ ), который может быть большим, малым или равным нулю. Структурный фактор зависит от факторов атомов разного типа, имеющих в кристалле, и их положений в элементарной ячейке. Поскольку базис большинства кристаллов является многоатомным, вполне возможно, что усиленное брэгговское отражение от одной серии атомов (для некоторых  $hkl$ ), находится в противофазе с когерентным рассеянием от других атомов базиса и, следовательно, должно ослабляться.

Рассмотрим кристалл с базисом из  $N$  атомов, и пусть  $f_j$  – фактор  $j$ -го атома. Представим себе на мгновение, что все  $N$  атомов лежат точно на плоскости ( $hkl$ ), разделенных расстоянием  $d_{hkl}$ . При этом наиболее интенсивным должно было бы быть брэгговское отражение первого порядка для рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ . Волна, отраженная от

любой плоскости, отстает по фазе точно на  $2\pi$  от волны, отраженной от предыдущей плоскости. Амплитуда отраженной волны будет пропорциональна сумме формфакторов  $f_j$  всех  $N$  атомов каждого базиса.

Поскольку в реальных кристаллах некоторые атомы базиса находятся над соответствующими плоскостями ( $hkl$ ), волны, рассеянные на отдельных атомах, будут не полностью сфазированы. Волна, отраженная от  $j$ -го атома базиса, расположенного на  $\Delta d_j$  выше плоскости, будет опережать волну, отраженную от самой плоскости ( $hkl$ ), на угол (в радианах):

$$\varphi_j = 2\pi\Delta d_j/d_{hkl}. \quad (1.11)$$

Результирующая амплитуда брэгговской отраженной волны равна векторной сумме волн, отраженных от каждого атома базиса и пропорциональна структурному фактору:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp i\varphi_j. \quad (1.12)$$

В качестве простого примера того, как два атома базиса могут (частично или полностью) скомпенсировать друг друга при брэгговском отражении, рассмотрим дифракцию на кристалле CsCl при отражении от плоскости (100). Атомы цезия образуют простую кубическую решетку, и очевидно, что направление рентгеновских лучей и длину волны можно выбрать таким образом, чтобы разность хода компонент, отраженных от соседних плоскостей (100), была равна  $\lambda$  (т.е. разность фаз была бы равна  $2\pi$  радиан). Все отраженные при этом компоненты будут складываться в фазе. Однако ионы хлора в кристалле CsCl также образуют простую кубическую решетку, у которой плоскости (100) расположены строго посередине между плоскостями (100) подрешетки цезия. Если комбинация  $\lambda$  и  $\theta$  соответствует брэгговскому отражению от плоскости (100), то компоненты, отраженные от плоскостей, образованных атомами хлора, будут отличаться по фазе от соответствующих компонент, отраженных от плоскостей подрешетки цезия, на  $\pi$  радиан. Возникшая при этом интерференция с ослаблением приводит к тому, что интенсивность брэгговского отражения от плоскости (100) останется конечной лишь благодаря тому, что атомные факторы рассеяния у цезия и хлора различны. Интерференционное гашение вызывает уменьшение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и при дифракции на других плоскостях ( $hkl$ ) в этой структуре. Аналогичным образом за счет структурного фактора уменьшается интенсивность дифрагированных компонент во многих соединениях.

## Экспериментальные дифракционные методы

По закону Брэгга для отражения необходима определенная связь между  $\theta$  и  $\lambda$ : рентгеновские лучи, падающие на трехмерный кристалл под произвольным углом, вообще говоря, отражаться не будут. Чтобы выполнить условие закона Брэгга, потребуется подбирать или длины волн, или углы падения (производя сканирование).

В современных исследованиях применяются три основных метода: метод Лауэ, метод вращения кристалла и метод порошка.

В методе Лауэ узкий (немонохроматический) пучок рентгеновских лучей (или нейтронов) направляется на неподвижно закрепленный монокристалл-лический образец. Этот пучок содержит рентгеновские лучи с набором длин волн в широком интервале значений. В кристалле происходит «отбор», и дифрагируют только излучения с дискретным набором длин волн  $\lambda$ , таких, что для этих длин волн межплоскостные расстояния  $d$  и углы падения  $\theta$  удовлетворяют закону Брэгга. Метод Лауэ чрезвычайно удобен для быстрого определения симметрии кристалла и его ориентации. Также он используется для определения размеров искажений и дефектов, возникающих в кристалле при механической и термической обработке. Дифракционная картина состоит из серии пятен (рефлексов).

В методе вращения монокристалл вращается вокруг какой-либо фиксированной оси в монохроматическом пучке рентгеновских лучей (или нейтронов). При изменении угла различные атомные плоскости занимают такие положения, при которых может происходить отражение.

На практике используются разновидности метода вращения. Так, в методе колебаний вместо того, чтобы вращать кристалл на  $360^\circ$ , его заставляют качаться в ограниченном интервале углов. Ограниченность этого интервала понижает вероятность наложения отражений различных порядков. В гониометре Вайсенберга, а также в прецессионных камерах синхронно с качающимся кристаллом происходит перемещение пленки. В современных методах применяются дифрактометры; в них для регистрации дифрагированных пучков используются сцинтиляционные или пропорциональные счетчики.

В методе порошка пучок монохроматического излучения падает на заключенный в тонкостенную капиллярную трубку образец в виде мелкого порошка или мелкозернистого поликристаллического материала. В таких образцах присутствуют почти все ориентации кристаллитов. Удобство этого метода состоит в том, что нет необходимости использовать монокристаллы.

Падающие лучи отражаются от тех кристаллитов, которые по отношению и направлению падающего пучка оказываются ориентированными так, что соответствующий угол удовлетворяет условию Брэгга.

## 1.4. Обратное пространство

### Обратная решетка

Для описания различных свойств твердых тел и изучения процессов взаимодействия излучения со средой важную роль играет понятие обратной решетки.

Пусть  $\vec{a}, \vec{b}$  и  $\vec{c}$  – примитивные векторы трансляции трехмерной решетки в реальном пространстве. Тогда основные векторы обратной решетки можно определить следующим образом:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi[\vec{b}\vec{c}]}{(\vec{a}[\vec{b}\vec{c}])}, \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi[\vec{c}\vec{a}]}{(\vec{a}[\vec{b}\vec{c}])}, \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi[\vec{a}\vec{b}]}{(\vec{a}[\vec{b}\vec{c}])}. \quad (1.13)$$

В знаменателях выражений (1.13) стоит одна и та же величина, а именно объем элементарной ячейки в реальной (прямой) решетке, который не зависит от перестановки векторов  $\vec{a}, \vec{b}$  и  $\vec{c}$ .

Из (1.13) следует, что основной вектор обратной решетки (например, вектор  $\vec{a}^*$ ) может и не быть параллелен соответствующему вектору реальной решетки (а именно, вектору  $\vec{a}$ ), но обязательно должен быть перпендикулярен как  $\vec{b}$ , так и  $\vec{c}$ . Можно записать следующие выражения для векторов прямой и обратной решеток:

$$\begin{aligned} (\vec{a}^* \vec{b}) = (\vec{a}^* \vec{c}) = (\vec{b}^* \vec{a}) = (\vec{b}^* \vec{c}) = (\vec{c}^* \vec{a}) = (\vec{c}^* \vec{b}) &= 0, \\ (\vec{a}^* \vec{a}) = (\vec{b}^* \vec{b}) = (\vec{c}^* \vec{c}) &= 2\pi. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Обратное преобразование к прямой решетке можно записать аналогично выражениям (1.13). Нетрудно проверить:

$$\vec{a} = \frac{2\pi[\vec{b}^* \vec{c}^*]}{(\vec{a}^* [\vec{b}^* \vec{c}^*])}. \quad (1.15)$$

Множитель  $2\pi$  введен в выражения для того, чтобы обратное пространство совпадало с пространством волновых векторов не только по размерности, но также и численно.

## Векторы обратной решетки

В самом начале рассмотрения операций симметрии было отмечено, что особая роль в реальной решетке принадлежит векторам трансляции, которые образуют следующее семейство векторов:

$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}. \quad (1.16)$$

Эти векторы трансляции связывают в кристаллической решетке пары точек, которые имеют одинаковые атомные окружения. В обратном пространстве также вводится понятие трансляций, которое описывается векторами обратной решетки, образующими следующее семейство:

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (1.17)$$

где  $h, k, l$  – целые числа.

Рассмотрим простейшие свойства векторов обратной решетки.

1. Найдем скалярное произведение векторов прямой и обратной решеток:

$$\vec{R}\vec{G} = (m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = (mh + nk + pl)2\pi = 2\pi N, \quad (1.18)$$

где  $N$  – целое число ( $\exp(i\vec{G}\vec{R}) = 1$ ).

2. Покажем, что вектор обратной решетки  $\vec{G}$ , задаваемый тройкой целых чисел  $h, k, l$  перпендикулярен (в обратном пространстве) плоскости  $(hkl)$  в реальном пространстве. Из определения индексов Миллера следует, что  $\frac{1}{h}\vec{a} - \frac{1}{k}\vec{b}$  есть вектор, лежащий в плоскости  $(hkl)$  (рис. 1.11). Умножим скалярно оба вектора

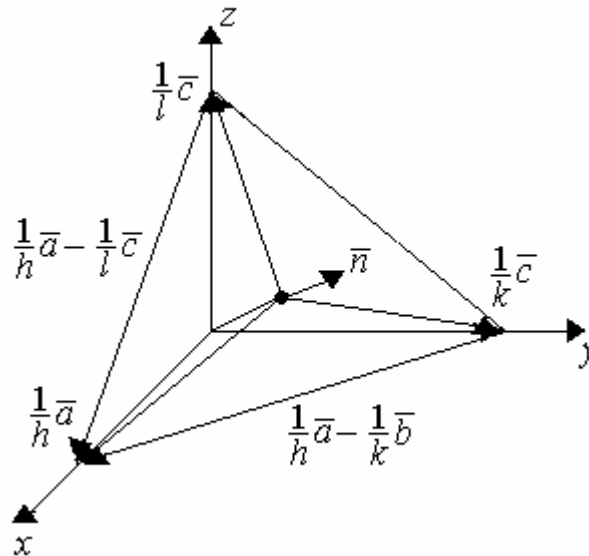
$$\vec{G} \cdot \left( \frac{1}{h}\vec{a} - \frac{1}{k}\vec{b} \right) = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \left( \frac{1}{h}\vec{a} - \frac{1}{k}\vec{b} \right) = \vec{a}^* \cdot \vec{a} - \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 0. \quad (1.19)$$

Следовательно, вектор  $\vec{G}$  перпендикулярен к одному вектору, лежащему в плоскости  $(hkl)$ . Аналогично можно показать, что вектор  $\vec{G}$  перпендикулярен второму вектору

$$\frac{1}{h}\vec{a} - \frac{1}{l}\vec{c}, \quad (1.20)$$



лежащему в той же плоскости. Таким образом, вектор  $\vec{G}$  перпендикулярен по крайней мере двум прямым, лежащим в плоскости  $(hkl)$ , а значит, и самой этой плоскости.



**Рис. 1.11.** Расстояние между плоскостями с индексами Миллера  $(hkl)$

3. Длина вектора  $\vec{G}$  равна произведению  $2\pi$  на обратную величину межплоскостного расстояния  $d_{(hkl)}$  семейства плоскостей  $(hkl)$  в прямой решетке. Очевидно, что межплоскостное расстояние равно длине нормали опущенной из начала координат на ближайшую к нему плоскость  $(hkl)$ .

Пусть  $\vec{n}$  – единичный вектор нормали к данной плоскости. Поскольку  $\vec{n} = \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|}$ , то для  $d(hkl)$ , равной проекции вектора  $\frac{\vec{a}}{h}$  на вектор  $\vec{n}$ , имеем:

$$d_{hkl} = \frac{1}{h} (\vec{n}\vec{a}) = \frac{(\vec{G}\vec{a})}{|\vec{G}|h} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}, \quad |\vec{G}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}. \quad (1.21)$$

### Условие дифракции

Использование понятия обратной решетки позволяет по новому сформулировать условие Брэгга для зеркального отражения. Вместо того, чтобы рассматривать длину волны излучения, которое взаимодействует с последовательностью атомных плоскостей, теперь мы будем оперировать с начальным и конечным волновыми векторами ( $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$ ) отраженной волны.

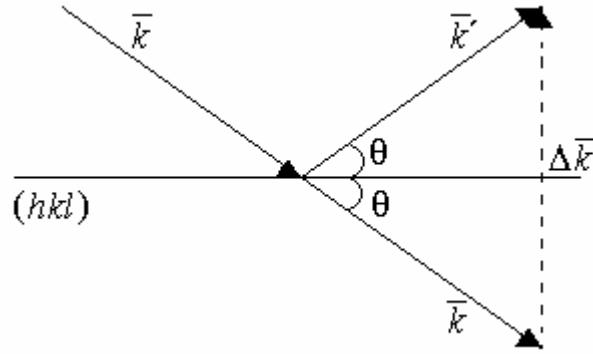


Рис. 1.12. Изменение волнового вектора при зеркальном отражении от плоскости  $(hkl)$

При упругом рассеянии длина волнового вектора не меняется:

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (1.22)$$

Из векторного треугольника (рис. 1.12) видно, что вектор  $\Delta\vec{k}$  перпендикулярен плоскостям  $(hkl)$ , т.е. имеет то же направление, что и вектор  $\vec{G}$  или единичный вектор  $\vec{n}$ . Таким образом:

$$\Delta\vec{k} = (\vec{k}' - \vec{k}) = 2 \sin \theta |\vec{k}| \vec{n} = \left( \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \right) \vec{n} = \frac{4\pi \sin \theta \vec{G}}{\lambda |\vec{G}|} = \left( \frac{2d_{hkl} \sin \theta}{\lambda} \right) \vec{G}. \quad (1.23)$$

Если  $\lambda$ ,  $\theta$  и  $d_{hkl}$  таковы, что выполняется условие Брэгга, то:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}. \quad (1.24)$$

С учетом этого выражения соотношение между начальным и конечным волновыми векторами волны, испытавшей брэгговское отражение, можно записать в виде:

$$\vec{k}' = \vec{G} + \vec{k}. \quad (1.25)$$

Возводя обе части этого соотношения в квадрат и вычитая из обеих частей  $|\vec{k}|^2 = |\vec{k}'|^2$ , мы получим следующую запись условия Брэгга:

$$\vec{G}^2 + 2\vec{k}\vec{G} = 0. \quad (1.26)$$

Записанное таким образом условие дифракции является весьма полезным при рассмотрении зонной теории электронов в кристаллах.

Поскольку волновой вектор при отражении от последовательности плоскостей  $(hkl)$  изменяется на величину  $\Delta\vec{k} = \vec{G}_{hkl}$  из соотношений для векторов прямой и обратной решеток получаются следующие выражения:

$$\vec{a}\Delta\vec{k} = 2\pi h, \quad \vec{b}\Delta\vec{k} = 2\pi k, \quad \vec{c}\Delta\vec{k} = 2\pi l, \quad (1.27)$$

которые связывают между собой  $\Delta\vec{k}$ , тройку чисел  $hkl$  и векторы реальной (прямой) решетки. Полученные выражения (1.27) называются уравнениями Лауэ.

### Зоны Бриллюэна

Зона Бриллюэна представляет собой ячейку Вигнера-Зейтца в обратной решетке. Процедура ее построения следующая: сначала строится обратная решетка, затем любой узел обратной решетки соединяется прямыми линиями с другими ближайшими соседними узлами. Через середины полученных отрезков проводят перпендикулярные плоскости. Объем, заключенный между этими плоскостями, и будет первой зоной Бриллюэна. Определенная таким образом зона Бриллюэна является наглядной геометрической интерпретацией условия дифракции  $2\vec{k}\vec{G} + G^2 = 0$ . Сначала удобно в это условие подставить  $-\vec{G}$  вместо  $\vec{G}$ , чтобы записать условие дифракции в форме

$$2\vec{k}\vec{G} = G^2. \quad (1.28)$$

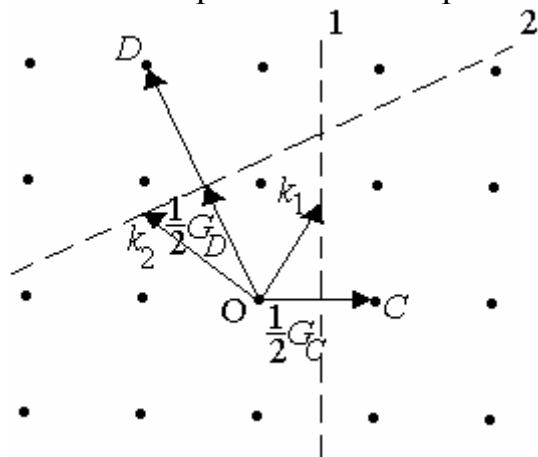
Эта подстановка не меняет сути условия дифракции, поскольку, если  $\vec{G}$  – вектор, то  $-\vec{G}$  также является вектором обратной решетки. Перепишем (1.28) следующим образом:

$$\left( \vec{k} \left( \frac{1}{2} \vec{G} \right) \right) = \left( \frac{1}{2} \vec{G} \right)^2. \quad (1.29)$$

Построим плоскость, перпендикулярную вектору  $\vec{G}$  и проходящую через его середину; тогда произвольный вектор  $\vec{k}_1$ , проведенный до этой плоскости из точки О, выбранной за начало координат, будет удовлетворять условию дифракции. Построенная таким образом плоскость образует часть границы зоны Бриллюэна.

Вектор обратной решетки имеет определенную длину и определенное направление относительно кристаллографических осей  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  рассматриваемого кристаллического образца. Рентгеновский луч, падающий на кристалл, будет дифрагировать, если его волновой вектор имеет величину и

направление, удовлетворяющие соотношению (1.29), и дифрагированный луч будет распространяться в направлении вектора  $\vec{k} + \vec{G}$  (рис. 1.13).

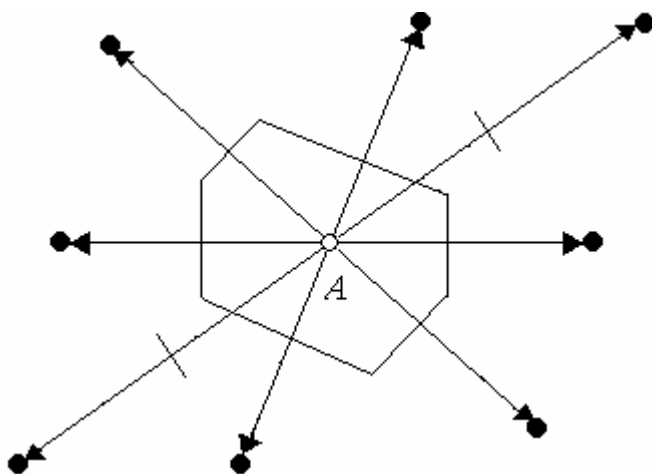


**Рис. 1.13. Узлы обратной решетки**

$$(\vec{k}_1(\vec{G}_C / 2) = (\vec{G}_C / 2)^2, \vec{k}_2(\vec{G}_D / 2) = (\vec{G}_D / 2)^2)$$

Набор плоскостей, которые, будучи перпендикулярны к различным векторам решетки, делят их пополам, играет особо важную роль в теории распространения волн в кристаллах, поскольку волна с волновым вектором, проведенным из начала координат и оканчивающимся на какой-либо из этих плоскостей, будет удовлетворять условиям дифракции.

Построим первую зону Бриллюэна для двумерной косоугольной решетки (рис. 1.14). Вначале проводим векторы, соединяющие точку  $A$  с ближайшими узлами обратной решетки. Затем проводим линии, перпендикулярные к этим векторам и делящие их пополам. Полученный при этом многоугольник с наименьшей площадью является первой зоной Бриллюэна.



**Рис. 1.14. Часть обратного пространства для двумерной косоугольной решетки. Показаны прямые линии, проходящие через середины векторов обратной решетки, проведенных из точки  $A$ . Шесть этих**

**векторов наименьшей длины используются для определения первой зоны Бриллюэна**

### **1.5. Дефекты в кристаллах. Классификация дефектов**

Реальные кристаллы отличаются от идеализированной модели наличием достаточно многочисленных нарушений регулярного расположения атомов. Любое отклонение от периодической структуры кристалла называют статическим дефектом.

Можно указать на несколько факторов, вызывающих появление дефектов. К ним относятся, в первую очередь, кинетические факторы, связанные с тем, что кристалл «не успевает» стать идеальным в процессе кристаллизации и последующей обработки. Далее следует указать, что при не слишком низких температурах из-за конкуренции энергетического и энтропийного факторов присутствие в кристалле некоторого количества дефектных мест будет отвечать термодинамическому равновесию. Наконец, уже созданные идеальные кристаллы могут оказаться «испорченными» под влиянием факторов (механической обработки, действия радиации), нарушающих строгую периодичность расположения атомов. По этим причинам реальные кристаллы имеют дефекты, и физические свойства кристалла формируются под совместным действием строгой периодичности и отступлений от нее. Можно привести немало примеров, свидетельствующих о важности учета вклада дефектов в формирование свойств материалов. Так, без учета этого вклада оказалось невозможным построение теории прочности материалов, поскольку эти характеристики определяются степенью сопротивления тела действию сил, смещающих разные части тела относительно друг друга. Под действием радиации (мощные световые потоки, пучки электронов, нейтронов, заряженных ядер и т.д.) отдельные атомы или группы атомов оказываются выбитыми из своих правильных положений, и поэтому структура и свойства облученных материалов необъяснимы без оценки роли дефектов и т.д.

Классификацию статических дефектов обычно осуществляют по чисто геометрическим признакам, а именно по числу измерений, в которых нарушения структуры кристалла простираются на расстояния, превышающие параметр решетки. Выделяют четыре класса дефектов.

Точечные (нульмерные) дефекты. Само их название свидетельствует о том, что нарушения структуры локализованы в отдельных точках кристалла. К точечным дефектам относят вакансии (вакантные узлы кристаллической решетки), атомы в междоузлиях, атомы примесей в узлах или междоузлиях, а

также сочетания примесь-вакансия, примесь-примесь, двойные и тройные вакансии.

Линейные (одномерные) дефекты характеризуются тем, что нарушения периодичности простираются в одном измерении на расстояния много больше параметра кристаллической решетки, тогда как в других измерениях они не превышают нескольких параметров. Линейными дефектами являются дислокации, микротрещины. Возможно образование неустойчивых линейных дефектов из цепочки точечных дефектов.

Поверхностные (двухмерные) дефекты в двух измерениях имеют размеры, во много раз превышающие параметр решетки, а в третьем – несколько параметров. Границы зерен и двойников, дефекты упаковки, межфазные границы, стенки доменов, а также поверхность кристалла представляют собой двухмерные дефекты.

Объемные (трехмерные) дефекты – это микропустоты и включения другой фазы. Обычно они возникают при выращивании кристаллов или из-за присутствия большого количества примесей в расплаве, из которого ведется кристаллизация.

С атомными дефектами структуры могут сочетаться дефекты в распределении заряда. Роль подобных дефектов особенно существенна в диэлектриках и полупроводниках, поскольку в этих материалах в большой мере возможно появление флуктуаций электронной плотности.

Одной из форм дефектов решетки являются тепловые колебания атомов, которые могут взаимодействовать со статическими дефектами решетки, и в ряде случаев стимулировать их появление. В общем случае под дефектом можно понимать любое элементарное возбуждение кристалла, а состояние реального кристалла – возбужденным состоянием.

### **Точечные дефекты кристаллической решетки**

Согласно приведенной классификации точечными дефектами называются нарушения периодической структуры решетки, размеры которых во всех измерениях не превосходят нескольких межатомных расстояний. Простейшими точечными дефектами являются вакансии и межузельные атомы (рис. 1.15). К точечным дефектам в одноатомных кристаллах следует отнести примесные атомы различных сортов, которые могут либо замещать атомы матрицы (примеси замещения), либо быть внедренными в различные междоузлия (примеси внедрения).

Точечные дефекты возникают, в частности, из-за того, что некоторые атомы вблизи поверхности кристалла в какой-то момент времени могут

обладать энергией достаточной для того, чтобы вырваться из своего равновесного положения. При этом в узле кристаллической решетки, который покинул атом, образуется вакансия, а сам атом либо переходит в другой узел, либо покидает кристалл. Вакансия при этом может входить в объем (рис. 1.15а). Принято называть вакансию без расположенного вблизи междоузельного атома дефектом по Шоттки. Концентрация дефектов по Шоттки  $n_{\text{ш}}$  зависит от энергии  $E_{\text{ш}}$ , необходимой для образования вакансии, температуры  $T$ , а также концентрации атомов  $n_0$  кристаллической решетки:

$$n_{\text{ш}} = n_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{ш}}}{kT}\right). \quad (1.30)$$

**Из формулы (1.30) следует, что количество вакансий сильно растет с увеличением температуры.**

В результате удаления атома из своего узла в какое-либо междоузлие возникает пара вакансия-междоузельный атом, которая называется дефектом Френкеля или френкелевской парой (рис. 1.15б). Равновесная концентрация  $n_{\text{ф}}$  дефектов по Френкелю равна:

$$n_{\text{ф}} \approx \sqrt{n_0 n'} \exp\left(-\frac{E_{\text{ф}}}{2k\pi}\right), \quad (1.31)$$

где  $n'$  – концентрация междоузлий;  $E_{\text{ф}}$  – энергия перехода атома из узла в междоузлие.

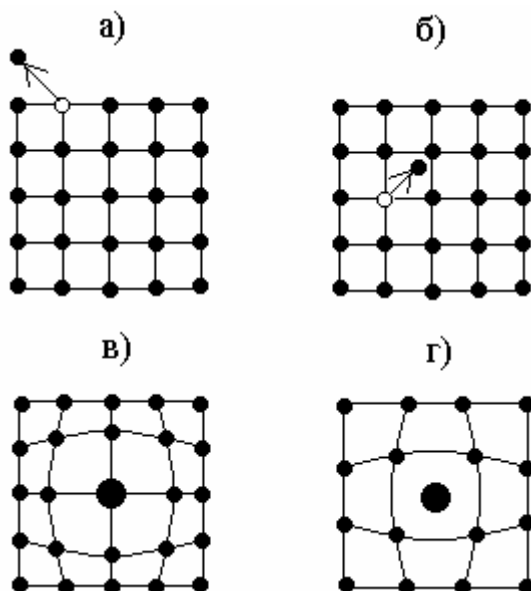


Рис. 1.15. Дефекты кристаллической решетки: а) по Шоттки; б) по Френкелю; в) замещения; г) внедрения

Можно представить себе и образование других точечных дефектов: атом с поверхности внедряется в междоузлие и уходит по междоузлиям в объем. Тогда в объеме появляются междоузельные атомы и отсутствуют вакансии. Примесные атомы являются дефектом кристаллической решетки. Кристаллы, примесные атомы в которых располагаются в узлах решетки (рис. 1.15в), называются твердыми растворами замещения. Если же примесь занимает междоузельные состояния (рис. 1.15г), то кристалл называется твердым раствором внедрения.

В кристаллах со сложной элементарной ячейкой, содержащей атомы нескольких сортов, вакансии могут быть в узлах любого сорта, а в междоузлиях разных типов могут находиться атомы любого сорта. В ионных кристаллах образование вакансий путем удаления положительных ионов (катионов) вызывает появление результирующего отрицательного заряда кристалла. Соответственно образование анионных вакансий приводит к появлению положительного заряда. Нейтральность кристалла сохраняется, если ионы не удаляются из кристалла, а перемещаются в междоузлия (дефекты Френкеля), либо (при одинаковой валентности ионов) анионные и катионные вакансии образуются в равных количествах (дефекты Шоттки).

Влияние точечных дефектов на физические свойства кристалла определяются типом и концентрацией таких дефектов.

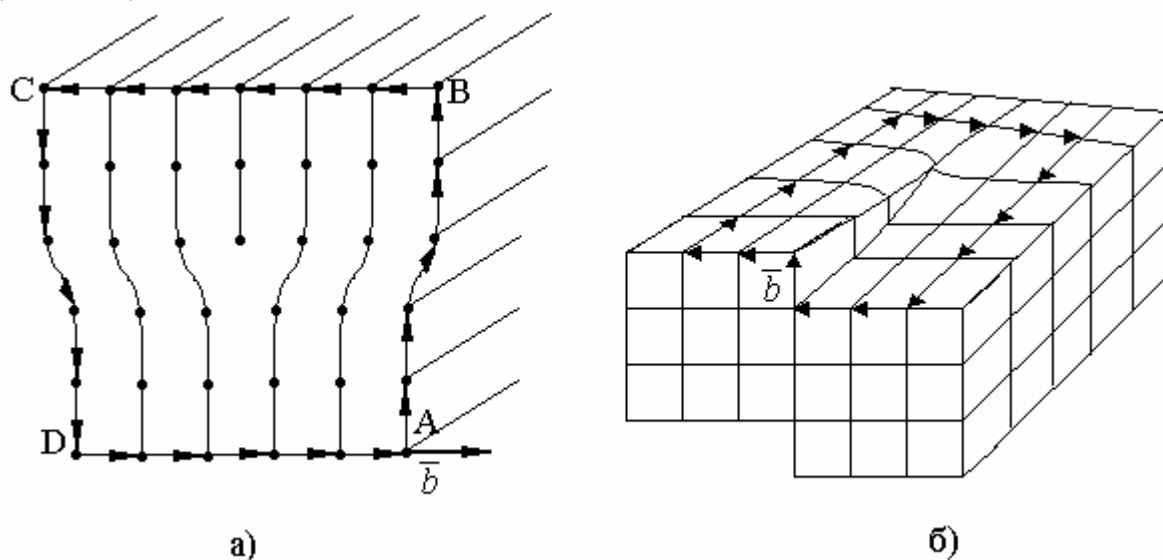
## Дислокации

Точечные дефекты, например вакансии, вызывают нарушения в кристаллической решетке, которые локализуются в областях кристалла размером порядка межатомного расстояния ( $10^{-10}$  м). Дислокации же приводят к линейным нарушениям структуры. При этом не следует отождествлять дислокации с линиями вакансий. В общем случае дислокации в кристалле могут иметь любую форму, однако понять их строение можно на примере двух простейших типов дислокации: краевой и винтовой.

В случае чисто краевой дислокации одна из атомных плоскостей внутри кристалла обрывается, напоминая лезвие ножа при нарезании сыра. Этот тип дислокаций показан на рис. 1.16а. Сдвиг в кристаллической решетке характеризуется с помощью вектора Бюргерса. Заключив дислокацию внутрь контура, обвести замкнутый контур в реальном кристалле, переходя от одного узла к другому, можно получить вектор Бюргерса (рис. 1.16а). Участок BC будет состоять из шести отрезков, а участок DA из пяти. Разница между отрезками BC и DA равняется  $\vec{b}$ , где  $\vec{b}$  – есть величина вектора Бюргерса. Длина вектора Бюргерса равна целому



числу единичных векторов решетки и он перпендикулярен линии дислокации.



**Рис. 1.16. Два вида простых дислокаций: а) краевая дислокация; б) винтовая дислокация**

В случае винтовой дислокации (рис. 1.16б) одна часть решетки смещена относительно другой в направлении, параллельном линии дислокации. Чтобы мысленно получить винтовую дислокацию, надо сначала сделать в совершенном кристалле надрез, а затем одну сторону надреза поднять относительно другой на величину одного или нескольких единичных векторов решетки и в таком положении состыковать обе стороны разреза. Для описания такого сдвига пользуются вектором Бюргерса, который всегда равен целому числу единичных векторов решетки, а для чисто винтовой дислокации к тому же параллелен ее оси.

В общем случае дислокация в реальном кристалле может быть представлена как результат наложения краевой и винтовой компонент, причем соотношение между ними меняется вдоль линии дислокации. Заметим, однако, что вектор Бюргерса на всем протяжении дислокации не меняется. Дислокация не может обрываться внутри кристалла; она либо имеет вид замкнутой петли, либо оканчивается на свободных поверхностях кристалла или межкристаллитных границах. Для большинства материалов выходы дислокаций на поверхность кристалла – единственные места, где можно «видеть» дислокацию.

Если кристалл пронизывает винтовая дислокация, то говорить об атомных плоскостях, перпендикулярных дислокации уже нельзя, поскольку все атомы образуют спиральную поверхность, которая простирается от одной внешней границы кристалла до другой. При этом шаг спирали равен

вектору Бюргерса. Эти спирали могут быть закручены либо вправо, либо влево.

Дислокации могут возникать под действием механического напряжения. Однако они возникают в кристалле и в процессе его роста, при этом источником дислокаций могут служить скопления вакансий. Дислокации способны перемещаться по кристаллу, достигая его поверхности и исчезать. Возникновение и перемещение дислокаций, как и движение точечных дефектов, может оказать сильное влияние на многие физические свойства кристаллов. Например, дислокации могут быть как источником дополнительных носителей заряда, так и местами их рекомбинации или рассеяния.

## 1.6. Квазикристаллы

**Квазикристалл** – одна из форм организации структуры твёрдых тел, наряду с кристаллами и аморфными телами (стёклами), характеризующаяся осью симметрии, запрещенной в классической кристаллографии и наличием дальнего порядка.

Квазикристаллы были открыты в [1984](#) году в экспериментах по [дифракции электронов](#) на быстроохлаждённом [сплаве](#)  $Al_6Mn$ . Полученная картина дифракции содержала типичные для [кристаллов](#) резкие (Брэгговские) пики, но при этом в целом имела точечную [симметрию икосаэдра](#), то есть, в частности, обладала осью симметрии пятого порядка, невозможной в трёхмерной **периодической** решётке.

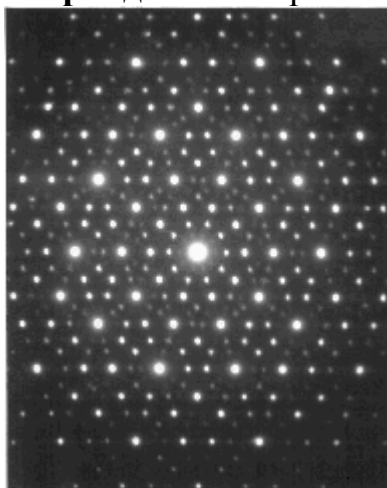


Рис. 1.6.1. Дифракция с осью симметрии пятого порядка

Оказалось однако, что такая симметрия возможна в трёхмерной **непериодической** решётке. В такой решетке пространство заполнено не одним видом элементарной ячейки как мы рассматривали выше, а более чем

одной. Принципиальную возможность этого можно увидеть на примере мозаики Пенроуза, изобретенной Роджером Пенроузом в 1974 году.

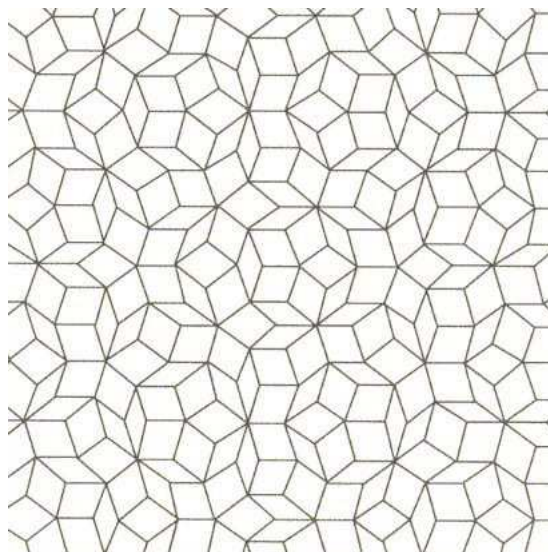


Рис. 1.6.2. Мозаика Пенроуза, в которой заполнение плоскости достигается непериодическим повторением двух элементарных блоков

В этой мозаике плоскость заполнена без щелей двумя сортами ромбов – острыми с углами  $36^\circ/144^\circ$  и тупыми с углами  $72^\circ/108^\circ$  градусов. Количество острых ромбов равно в  $(1 + \sqrt{5})/2$  раз больше количества тупых ромбов. Несмотря на отсутствие трансляционной инвариантности ясно видны правильные десятиугольники и линии с максимальной плотностью вершин ромбов образуют наборы параллельных прямых линий с углами между наборами кратными  $72^\circ$  градусам. Аналогичная трехмерная структура может быть получена из двух разновидностей ромбоэдров – скошенных вдоль главной диагонали кубов – и называется сетью Аммана-Маккея. Также как и в двумерном случае ромбоэдры заполняют пространство без промежутков, а наличие плоскостей образующих углы  $72^\circ$  градуса и служит причиной «невозможной» дифракционной картины.

## 1.7. Аморфные (стеклообразные) твердые тела

**Аморфные (стеклообразные) твердые тела** характеризуются наличием ближнего и отсутствием дальнего порядка. Термодинамически устойчивым твёрдым состоянием вещества при низких температурах является кристаллическое состояние. Однако в зависимости от свойств частиц кристаллизация может потребовать больше или меньше времени — молекулы должны успеть при охлаждении вещества «выстроиться». Иногда это время бывает столь большим, что кристаллическое состояние

практически не реализуется. Обычно аморфное состояние образуется при быстром охлаждении расплава. Например, расплавляя кристаллический кварц и затем быстро охлаждая расплав, получают аморфное кварцевое стекло. Однако иногда даже самое быстрое охлаждение недостаточно быстро для того, чтобы помешать образованию кристаллов. В природе аморфное состояние (опал, обсидиан, янтарь, смолы) менее распространено, чем кристаллическое. В аморфном состоянии могут находиться некоторые металлы и сплавы, в металлические стёкла, а также полупроводники и полимеры. Структура аморфных полимеров характеризуется ближним порядком в расположении звеньев или сегментов макромолекул, быстро исчезающим по мере их удаления друг от друга. Молекулы полимеров как бы образуют «рой», время жизни которых очень велико из-за огромной вязкости полимеров и больших размеров молекул. Аморфное состояние проявляет много интересных свойств по сравнению с кристаллическим состоянием. Из всего многообразия аморфных веществ в промышленности наиболее большое применение нашли аморфные и стеклообразные полупроводники. Их свойства будут подробно рассмотрены в соответствующем разделе.

## 1.8. Современные материалы на основе соединений углерода

Многие из перспективных направлений в материаловедении, нанотехнологии, наноэлектронике, прикладной химии связываются в последнее время с фуллеренами, нанотрубками и другими похожими структурами, которые можно назвать общим термином **углеродные каркасные структуры**.

### Фуллерены

В [1985](#) году группа исследователей – [Роберт Керл](#), [Харолд Крото](#), [Ричард Смолли](#), Хит и О’Брайен – исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении (абляции) твердого образца, и обнаружили пики, соответствующие 720 и 840 атомным единицам массы. Они предположили, что данные пики отвечают молекулам  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и выдвинули гипотезу, что молекула  $C_{60}$  имеет форму усеченного икосаэдра симметрии  $I_h$ , а  $C_{70}$  – более вытянутую эллипсоидальную форму симметрии  $D_{5h}$ . Полиэдрические кластеры углерода получили название **фуллеренов**, а наиболее распространенная молекула  $C_{60}$  – бакминстерфуллерена, по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, применявшего для

постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники, являющиеся основными структурными элементами молекулярных каркасов всех фуллеренов. Фуллерены – молекулярные соединения, принадлежащие классу [аллотропных форм углерода](#) (другие – [алмаз](#), [карбин](#) и [графит](#)).

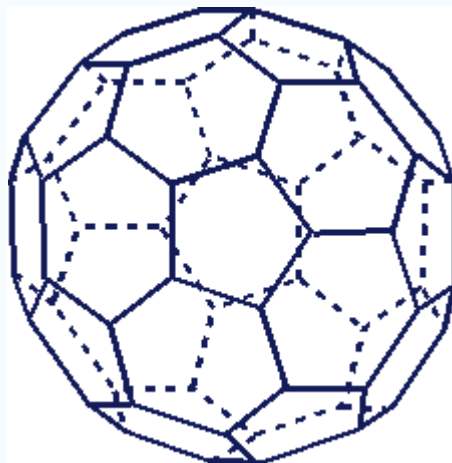


Рис. 1.8.1. Молекула  $C_{60}$  – бакминстерфуллерена

В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов – фуллерен  $C_{60}$ , в котором углеродные атомы образуют [многогранник](#), состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч. Так как каждый атом углерода фуллерена  $C_{60}$  принадлежит одновременно двум шести- и одному пятиугольнику, то все атомы в  $C_{60}$  эквивалентны, что подтверждается спектром ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изотопа  $C_{13}$  – он содержит всего одну линию. Однако не все связи С-С имеют одинаковую длину. Связь С=С, являющаяся общей стороной для двух шестиугольников, составляет 1.39 А, а связь С-С, общая для шести- и пятиугольника, длиннее и равна 1.44 А. Кроме того, связь первого типа двойная, а второго – одинарная, что существенно для химии фуллерена  $C_{60}$ .

Следующим по распространенности является фуллерен  $C_{70}$ , отличающийся от фуллерена  $C_{60}$  вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область  $C_{60}$ , в результате чего молекула  $C_{70}$  оказывается вытянутой и напоминает своей формой мяч для игры в [регби](#).

Так называемые высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода (до 400), образуются в значительно меньших количествах и часто имеют довольно сложный изомерный состав. Среди наиболее изученных высших фуллеренов можно выделить  $C_n$ , где  $n=74, 76, 78, 80, 82$  и  $84$ .

Конденсированные системы, состоящие из молекул фуллеренов, называются **фуллеритами**. Наиболее изученная система такого рода – кристалл  $C_{60}$ , менее – система кристаллического  $C_{70}$ . Исследования кристаллов высших фуллеренов затруднены сложностью их получения. Атомы углерода в молекуле фуллерена связаны  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями, в то время как химической связи (в обычном смысле этого слова) между отдельными молекулами фуллеренов в кристалле нет. Поэтому в конденсированной системе отдельные молекулы сохраняют свою индивидуальность (что важно при рассмотрении электронной структуры кристалла). Молекулы удерживаются в кристалле силами Ван-дер-Ваальса, определяя в значительной мере макроскопические свойства твердого  $C_{60}$ .

При комнатных температурах кристалл  $C_{60}$  имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) **решётку** с постоянной 1,415 нм. При понижении температуры происходит фазовый переход первого рода ( $T_{кр} \approx 260$  К) и кристалл  $C_{60}$  меняет свою структуру на простую кубическую (постоянная решетки 1,411 нм).

Молекулярный кристалл фуллерена является **полупроводником** с запрещенной зоной  $\sim 1,5$  эВ и его свойства во многом аналогичны свойствам других полупроводников. Поэтому ряд исследований был связан с вопросами использования фуллеренов в качестве нового материала для традиционных приложений в электронике: диод, транзистор, фотоэлемент и т. п. Здесь их преимуществом по сравнению с традиционным кремнием является малое время фотоотклика (единицы нс). Однако существенным недостатком оказалось влияние кислорода на проводимость пленок фуллеренов и, следовательно, возникла необходимость в защитных покрытиях.

Было установлено, что легирование твердого  $C_{60}$  небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью, который при низких температурах переходит в **сверхпроводник**. Легирование  $C_{60}$  производят путем обработки кристаллов парами металла при температурах в несколько сотен градусов Цельсия. При этом образуется структура типа  $X_3C_{60}$  (X – атом щелочного металла). Первым интеркалированным металлом оказался калий. Переход соединения  $K_3C_{60}$  в сверхпроводящее состояние происходит при температуре 19 К. Это рекордное значение для молекулярных сверхпроводников. Вскоре установили, что сверхпроводимостью обладают многие фуллериты, легированные атомами щелочных металлов в соотношении либо  $X_3C_{60}$ , либо  $XY_2C_{60}$  (X, Y – атомы щелочных металлов). Рекордсменом среди

высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) указанных типов оказался  $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$  – его  $T_{\text{кр}}=33$  К.

Среди других интересных приложений следует отметить аккумуляторы и электрические батареи, в которых так или иначе используются добавки фуллеренов. Основой этих аккумуляторов являются литиевые катоды, содержащие интеркалированные фуллерены. Фуллерены также могут быть использованы в качестве добавок для получения искусственных алмазов методом высокого давления. При этом выход алмазов увеличивается на  $\approx 30\%$ . Фуллерены могут быть также использованы для создания новых лекарств.

### Эндоэдральные фуллерены

Одним из уникальных свойств молекул фуллеренов является способность заключать внутри своего углеродного каркаса атомы и молекулы. Получающиеся таким образом соединения называют **эндоэдральными**, в отличие от **экзоэдральных** производных фуллеренов, в которых не входящие в углеродный каркас атомы находятся снаружи.

Среди соединений, которые обычно относят к эндоэдральным фуллеренам, выделяются две основные группы. Первая из них – эндоэдральные **металлофуллерены**, содержащие внутри углеродного каркаса один или более атомов металла. К настоящему времени известно немало таких соединений с более чем двумя десятками различных атомов металлов, относящихся к различным группам Периодической системы. Ко второй, значительно меньшей группе относятся эндоэдральные соединения фуллеренов с атомами инертных газов и азота. Эти соединения менее интересны, чем металлофуллерены, поскольку взаимодействие между эндоэдральным атомом и углеродным каркасом незначительно и получающиеся соединения не обладают новыми специфическими свойствами. В литературе для эндоэдральных фуллеренов принято обозначение  $\text{X@C}_n$ , где X – это внедренный атом или группа атомов.

Как оказалось, синтез эндоэдральных металлофуллеренов приводит совсем к другому распределению продуктов по массе углеродного каркаса, чем у пустых фуллеренов. При синтезе пустых фуллеренов с наибольшим выходом образуются соединения  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ , а доля высших фуллеренов, среди которых преобладают  $\text{C}_{84}$  и  $\text{C}_{76}$ , составляет около одного процента. Однако среди монометаллофуллеренов с наибольшим выходом, как правило, образуется соединение состава  $\text{M@C}_{82}$  и с меньшими выходами – близкие к нему по числу атомов углерода в молекуле. Среди диметаллофуллеренов в

наибольших количествах образуются производные  $C_{80}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{74}$  или  $C_{82}$  в зависимости от того, атомы какого металла заключены внутри молекулы. Известен также триметаллофуллерен  $Sc_3@C_{82}$ . Таким образом очевидно, что механизм образования эндоэдральных фуллеренов отличается от механизма образования пустых фуллеренов. Можно предположить, что атом металла играет роль своеобразной матрицы, на которой происходит сборка углеродного каркаса, структура которого вполне может отличаться от структуры пустых фуллеренов с тем же числом атомов углерода.

### Углеродные нанотрубки

В 1991 году были обнаружены длинные, цилиндрические углеродные образования, получившие названия нанотрубок. Их диаметр от одного до нескольких десятков [нанометров](#) и длина до нескольких сантиметров. Состоят нанотрубки из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных [графитовых плоскостей](#) ([графенов](#)) и заканчиваются обычно полусферической головкой. Несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки оказались на редкость прочным материалом, как на растяжение, так и на изгиб. Результаты экспериментов и численного моделирования показывают, что модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1-5 ТПа – что на порядок больше, чем у стали.

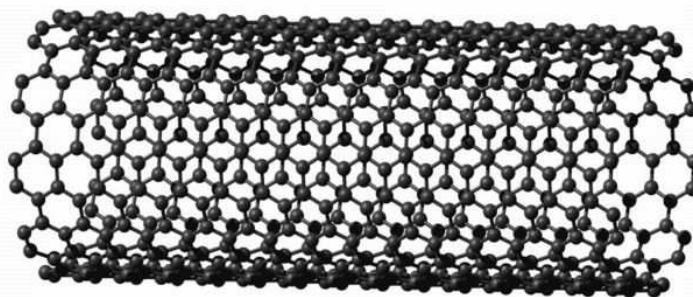


Рис. 1.8.2. Структура углеродной нанотрубки

Классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания [графитовой](#) плоскости. Этот способ сворачивания определяется двумя числами  $n$  и  $m$ , задающими разложение направления сворачивания на вектора трансляции графитовой решетки. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно задана углом  $\alpha$ , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону.

По значению параметров  $(n, m)$  различают: 1) нанотрубки типа «кресло» или «зубчатые» (armchair)  $n = m$  и угол  $30^\circ$ ; 2) зигзагообразные (zigzag)  $m = 0$  или  $n = 0$  и углом хиральности  $\alpha = 0$ ; 3) спиральные



(хиральные) нанотрубки при других отношениях параметров и углом хиральности от 0 до 30°.

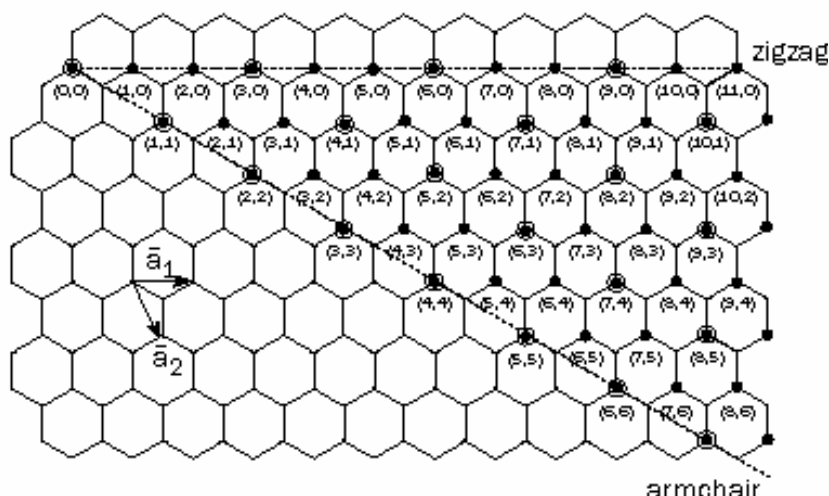


Рис. 1.8.3. Направления сворачивания нанотрубок типа «зигзаг» (zigzag) и «кресло» (armchair)

На рис. 1.8.3 показан пример сворачивания нанотрубок типа «зигзаг» и «кресло», а на рис. 1.8.4 показан пример сворачивания нанотрубки общего вида (4.2). Вектор хиральности (направление сворачивания) определяется как  $C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$ , где  $\hat{a}_1$  и  $\hat{a}_2$  являются единичными векторами, а  $m$  и  $n$  целыми числами. Полученная объемная фигура показана на рис. 1.8.5 (справа).

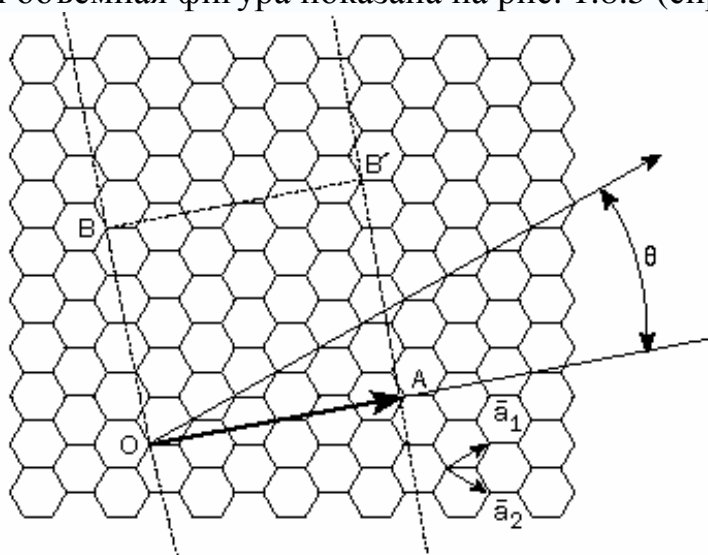


Рис. 1.8.4. Сворачивание нанотрубки общего вида с хиральностью (4.2). Точка В совмещается с В', а точка О с точкой А

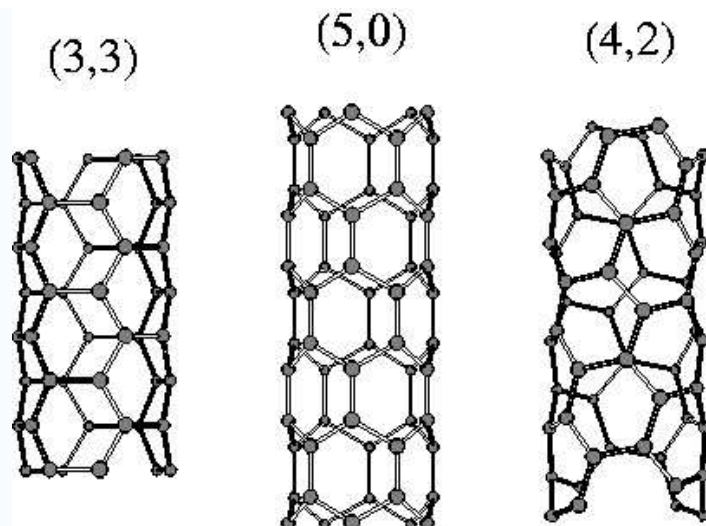


Рис. 1.8.5. Виды нанотрубок в зависимости от направления «сворачивания» – «кресло» (слева), «зигзаг» (в середине) и хиральная (справа)

Индексы хиральности однослойной нанотрубки определяют её диаметр  $D$  и угол хиральности:

$$D = (\sqrt{3}/\pi)a_{c-c}(m^2 + mn + n^2)^{1/2},$$

$$\text{tg}(\alpha) = \sqrt{3}n/(2m + n),$$

$$\sin(\alpha) = \sqrt{3}n/2(m^2 + mn + n^2)^{1/2},$$

где  $a_{c-c} = 0,142$  нм – расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита. Подстановка указанного значения дает удобную формулу вычисления диаметра трубки в нанометрах непосредственно по индексам:

$$D = 0,0782(m^2 + mn + n^2)^{1/2} \text{ нанометров.}$$

Среди однослойных нанотрубок особый интерес представляют нанотрубки с хиральностью (10, 10). Проведённые расчёты показали, что нанотрубки с подобной структурой должны обладать металлическим типом проводимости, а также иметь повышенную стабильность и устойчивость по сравнению с трубками других хиральностей. Справедливость этих утверждений была экспериментально подтверждена в 1996 году, когда впервые был осуществлён синтез нанотрубок с  $D = 1,36$  нм, что соответствует хиральности (10, 10).

Различают **металлические** и **полупроводниковые** нанотрубки. Металлические нанотрубки проводят электрический ток даже при абсолютном нуле температур, в то время как проводимость

полупроводниковых трубок равна нулю при абсолютном нуле и возрастает при повышении температуры. Технически говоря у полупроводниковых трубок есть энергетическая щель на поверхности Ферми. Трубка оказывается металлической, если  $(n - m)$ , деленное на 3, дает целое число. В частности, металлическими являются все трубки типа «кресло».

### **Возможные применения нанотрубок**

Механические применения: сверхпрочные нити, **КОМПОЗИТНЫЕ материалы**, нановесы.

Применения в микроэлектронике: **транзисторы**, нанопровода, прозрачные проводящие поверхности, **топливные элементы**.

Капиллярные применения: капсулы для активных молекул, хранение металлов и газов, нанопипетки.

Оптические применения: дисплеи, **светодиоды**.

Медицина (в стадии активной разработки).

Одностенные нанотрубки (индивидуальные, в небольших сборках или в сетях) являются миниатюрными датчиками для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах с ультравысокой чувствительностью – при адсорбции на поверхности нанотрубки молекул ее электросопротивление, а также характеристики нанотранзистора могут изменяться. Такие нанодатчики могут использоваться для мониторинга окружающей среды, в военных, медицинских и биотехнологических применениях.

Кабель для **космического лифта**.

## **1.9. Новые методы исследования структуры веществ - сканирующие зондовые микроскопы**

Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) – таково общее название такого типа устройств – используются сегодня в широком диапазоне дисциплин, включающем как фундаментальную науку о поверхности, так и традиционный анализ шероховатости поверхности. Не менее эффективно применение СЗМ технологий для построения трехмерных изображений – от атомов до микронных образований на поверхности биологических объектов.

Сканирующий зондовый микроскоп — это инструмент со множеством возможностей. С его помощью можно строить реальные трехмерные изображения с широким динамическим диапазоном, охватывающим традиционные “сферы деятельности” оптических и электронных микроскопов. Это также и профилометр с беспрецедентным разрешением.

Сканирующий зондовый микроскоп может измерять такие физические свойства, как, например, проводимость поверхности, распределение статических зарядов, магнитных полей и модуля упругости, свойства смазочных пленок и др. Современные приложения СЗМ весьма разнообразны.

Изображения, получаемые с помощью СЗМ, относятся к разряду создаваемых микроскопическими методами образам, которые достаточно легко интерпретировать. В случае электронного или оптического микроскопа принцип получения изображения базируется на сложных электромагнитных дифракционных эффектах. Поэтому иногда могут возникнуть затруднения при определении, является ли некоторый элемент микрорельефа поверхности выступом или впадиной. Напротив, СЗМ регистрирует истинно трехмерные параметры. На СЗМ изображении выступ однозначно предстает выступом, а впадина ясно видна как впадина. На получаемых при помощи оптических или электронных микроскопов изображениях, например, плоского образца, состоящего из чередующихся отражающих и поглощающих участков, могут возникать искусственные изменения контрастности. Атомно-силовой микроскоп, в свою очередь, практически безразличен к изменениям оптических или электронных свойств и дает информацию об истинной топографии поверхности.

Терминология, сложившаяся в сканирующей зондовой микроскопии, несет на себе отпечаток своего англоязычного происхождения. Для большинства терминов несложно найти русский эквивалент, однако достаточно часто можно слышать и читать, к примеру, не «острие», а «тип», не «консоль», а «кантилевер», появившиеся от непосредственного прочтения английских «tip» и «cantilever».

Все СЗМ содержат компоненты, схематично представленные на рис. 1.9.1.

В состав СЗМ комплекса обычно входит компьютер, который управляет работой электромеханической части микроскопа, принимает и записывает регистрируемые зондом данные, производит на их основе построение СЗМ изображения и, кроме того, позволяет обрабатывать полученное изображение, без чего подчас бывает трудно или вообще невозможно проанализировать наблюдаемую картину.

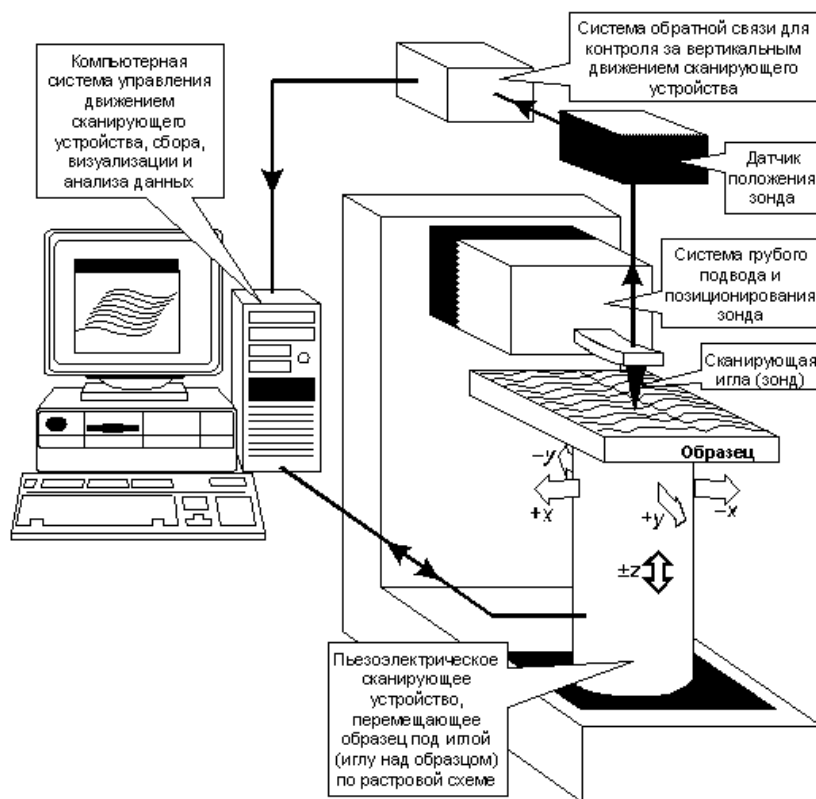


Рис. 1.9.1 Общая схема СЗМ – сканирующего зондового микроскопа

**Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)** исторически является предшественником всех сканирующих зондовых микроскопов. СТМ был первым устройством, давшим реальные изображения поверхностей с атомным разрешением. В качестве зонда в СТМ используется острая проводящая игла. Между острием иглы и образцом прикладывается рабочее напряжение, и при подводе острия к образцу примерно до 0,5-1,0 нм электроны с образца начинают «туннелировать» через зазор к острию, или наоборот, в зависимости от полярности рабочего напряжения (рис. 1.9.2). На основании данных о токе туннелирования в СТМ проводится визуализация топографии. Чтобы происходило туннелирование, как образец, так и острие должны быть проводниками или полупроводниками. Изображений непроводящих материалов СТМ дать не может.

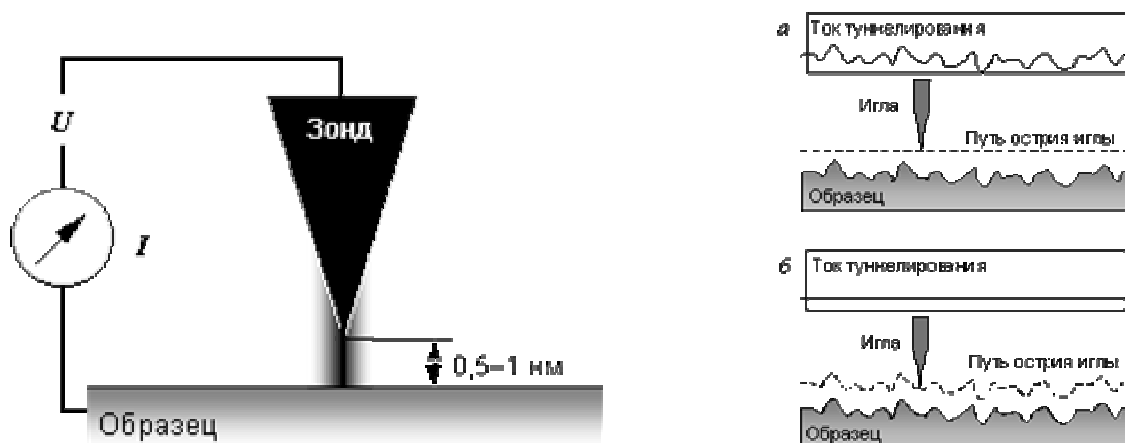


Рис. 1.9.2. Принцип действия СТМ (слева) и два режима его работы (справа)

Существуют два варианта конструкции СТМ в зависимости от режима сканирования образцов. В **режиме постоянной высоты** острие иглы перемещается в горизонтальной плоскости над образцом, а ток туннелирования изменяется. Исходя из данных о величинах тока туннелирования, промеренных в каждой точке сканирования поверхности образца, строится образ топографии. В **режиме постоянного тока** СТМ задействуется система обратной связи для поддержания постоянного тока туннелирования путем подстройки высоты сканирующего устройства над поверхностью в каждой точке. Например, когда система детектирует увеличение туннельного тока, то она подстраивает напряжение, прикладываемое к пьезоэлектрическому сканирующему устройству, так, чтобы отвести острие дальше от образца. В режиме постоянного тока визуализация топографии осуществляется на основании данных о величине вертикальных перемещений сканирующего устройства. Если система поддерживает ток туннелирования постоянным в пределах нескольких процентов, то расстояние между острием и образцом будет постоянным с погрешностью в несколько сотых ангстрема.

У каждого режима есть преимущества и недостатки. Режим постоянной высоты более быстрый, так как системе не приходится передвигать сканирующее устройство вверх и вниз, но при этом можно получить полезную информацию только с относительно гладких поверхностей. В режиме постоянного тока можно с высокой точностью измерять нерегулярные поверхности, но измерения занимают больше времени.

**Сканирующая туннельная спектроскопия (СТС)** является наряду с измерениями топографии другой важной областью приложения СТМ. В первом приближении образ, составленный из значений тока туннелирования,

отражает топографию поверхности образца. Если же говорить более точно, туннельный ток соответствует электронной плотности состояний поверхности. В действительности СТМ регистрирует количество заполненных или незаполненных электронных состояний вблизи поверхности Ферми в диапазоне значений энергии, определяемом прикладываемым рабочим напряжением. Можно сказать, что СТМ измеряет скорее не физическую топографию, а поверхность постоянной вероятности туннелирования.

Чувствительность СТМ к местной электронной структуре может вызвать затруднения, если необходимо картографировать топографию (т.е. получить изображение топографии). Например, если какой-то участок образца окислен, то, когда острие сканирующей иглы попадет на него, туннельный ток резко уменьшится. СТМ, работающий в режиме постоянного тока, даст команду острию приблизиться к поверхности, чтобы поддержать установленную величину тока туннелирования. В результате острие может углубиться в поверхность. В то же время, чувствительность СТМ к электронной структуре может быть огромным преимуществом. Более традиционные спектроскопические методы, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия или инверсная фотоэмиссионная спектроскопия, детектируют и усредняют данные, исходящие с относительно большой площади размерами от нескольких микрон до нескольких миллиметров в поперечнике. СТМ, наоборот, может получать спектры с площадями, сравнимых по размерам с отдельными атомами.

**Атомно-силовой микроскоп.** АСМ появились как развитие СТМ технологии, однако заложенные в них совершенно иные принципы позволяют исследовать поверхности любых материалов – проводящих, полупроводников, а также изоляторов, т.е. непроводящих электрический ток. АСМ зондируют поверхность образца острой иглой длиной 1-2 мкм и диаметром обычно не более 10 нм. Игла устанавливается на свободном конце измерительной консоли.

Основной принцип работы АСМ заключается в воздействии сил со стороны поверхности образца на острие сканирующей иглы. Сила, которая чаще всего ассоциируется с АСМ, – это межатомная сила, называемая также Ван-дер-Ваальсовой.

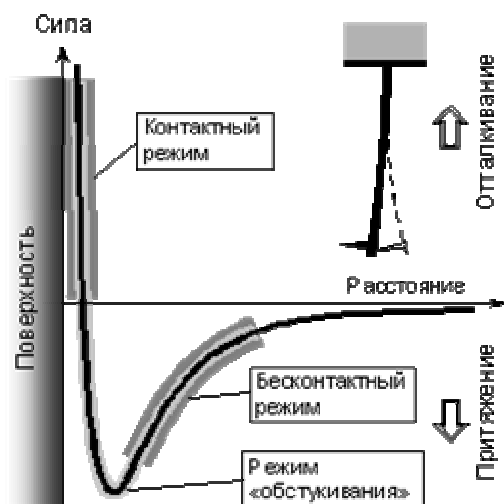


Рис. 1.9.3. Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом

На рис. 1.9.3 схематически представлена кривая зависимости межатомной силы от расстояния между острием иглы и образцом. Правая часть кривой характеризует ситуацию, когда атомы острия и поверхности разделены большим расстоянием. По мере постепенного сближения они будут сначала слабо, а затем все сильнее притягиваться друг к другу. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока атомы не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут электростатически отталкиваться. При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Эти силы уравниваются при расстоянии между атомами порядка двух ангстрем, что приблизительно составляет длину химической связи. Когда суммарная межатомная сила становится положительной (отталкивающей), то это означает, что атомы вступили в контакт.

В отношении контакта между острием сканирующей иглы и поверхностью исследуемого образца работа атомно-силового микроскопа обычно проходит в одном из режимов, соответствующим обозначенным на рис. 4 участкам кривой межатомного взаимодействия. Это контактный и бесконтактный режимы, сочетание которых дает т.н. режим «обстукивания».

При контактном режиме, известном иначе как режим отталкивания, острие сканирующей иглы АСМ приходит в мягкий «физический контакт» с образцом. Измерительная консоль, на свободном конце которой расположена игла, обычно характеризуется низкой константой упругости, величина которой должна быть меньше, чем эффективная константа упругости, удерживающая атомы образца вместе.



Наклон кривой на графике межатомных сил в области отталкивания, или контакта, очень крутой. Вследствие этого отталкивающая сила уравнивает практически любую силу, которая пытается сблизить атомы друг с другом. Для АСМ это означает, что если измерительная консоль прижимает острие иглы к поверхности, то консоль скорее изогнется, чем ей удастся приблизить острие к атомам образца. Даже если изготовить очень жесткую консоль, чтобы приложить огромную силу к образцу, межатомное расстояние между острием и атомами образца уменьшится незначительно. Вероятнее всего деформируется поверхность образца.

---

## 2. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ И ЕЕ ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

Колебания атомов относительно их среднего равновесного положения в твердом теле имеют место при любой температуре, даже при абсолютном нуле. При небольших амплитудах такие колебания можно считать гармоническими. С повышением температуры амплитуды и энергии этих колебаний увеличиваются. С колебаниями атомов кристаллической решетки связаны многие физические явления в твердых телах. Они почти полностью определяют такие тепловые свойства изоляторов, как теплопроводность, теплоемкость, тепловое расширение и т.д. и вносят главный вклад в теплоемкость металлов.

### 2.1. Динамика решетки

#### Колебания атомов в одномерной моноатомной цепочке

Для того, чтобы приступить к качественному анализу колебаний кристаллической решетки вначале рассмотрим одномерную модель: линейную цепочку атомов. Одномерность модели означает, что каждый атом может смещаться только вдоль одного направления. Рассмотрим цепочку из одинаковых атомов (рис. 2.1).

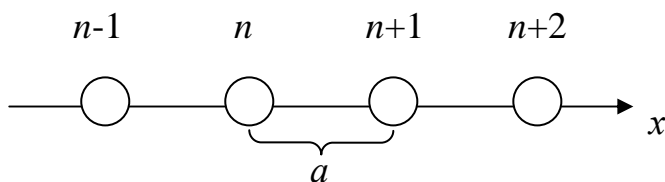


Рис. 2.1. Линейная модель кристалла

Будем считать, что атомы в цепочках связаны между собой квазиупругими силами с коэффициентом упругости  $\alpha$ . Обозначим через  $x_n$  равновесное положение  $n$ -го атома, а через  $u_n$  – смещение  $n$ -го атома от его положения равновесия. Запишем второй закон Ньютона для  $n$ -го атома:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} \equiv m \ddot{u}_n = F_n, \quad (2.1)$$

где  $F_n$  – сила, действующая на атом с номером  $n$ , складывается из сил связанных с двумя соседними атомами. Эти силы пропорциональны изменению равновесных расстояний между атомами в цепочке. Одна из этих сил будет равна  $\alpha(u_{n+1} - u_n)$ , а другая –  $\alpha(u_{n-1} - u_n)$ . В результате имеем:

$$m \ddot{u}_n = \alpha(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}). \quad (2.2)$$

Эти уравнения должны быть написаны для всех атомов, образующих цепочку. В результате получится система огромного числа связанных между собой (зацепляющихся) линейных дифференциальных уравнений. Решить такую систему прямыми методами невозможно. Найдем решение этой системы в виде бегущей волны

$$u_k(x,t) = A_k \exp i(kx - \omega t), \quad (2.3)$$

где  $k$  – волновое число,  $\omega$  – частота волны, а  $A_k$  – некоторая константа.

Решение снабжено одним индексом  $k$ , а не двумя ( $k, \omega$ ), потому что  $k$  и  $\omega$  не являются независимыми величинами.

В нашем случае бегущая волна описывает смещения атомов в дискретно расположенных узлах решетки и имеет смысл только при  $x = na$ , где  $a$  – базисный вектор линейной цепочки, а  $n$  – любое целое число. Уравнение бегущей волны, поэтому можно записать в виде

$$u_k(n,t) = A_k \exp i(kan - \omega t). \quad (2.4)$$

Подстановка этого выражения в дифференциальное уравнение (2.2) дает:

$$\begin{aligned} A_k m (-\omega^2) \exp(ikan - i\omega t) = \\ = \alpha A_k \exp(-i\omega t) [\exp(ika(n+1)) - 2\exp(ikan) + \exp(ika(n-1))]. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Сократим левую и правую части этого равенства на  $A_k \exp(ikan - i\omega t)$ :

$$-m\omega^2 = \alpha [\exp(ika) - 2 + \exp(-ika)]. \quad (2.6)$$

Заменив сумму экспонент через косинус, а затем косинус через синус половинного угла, получим закон дисперсии

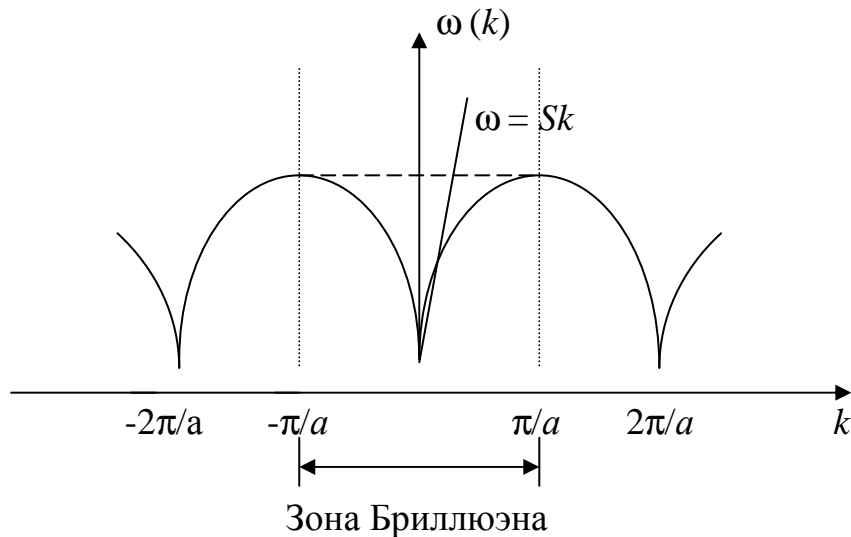
$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (2.7)$$

Полное решение системы уравнения (2.2) следует записать в виде интеграла от решения (2.4):

$$u(n, t) = \int A(k) \exp(inak - i\omega t) dk. \quad (2.8)$$

Таким образом, колебательное движение кристалла может быть представлено в виде системы бегущих волн, амплитуды которых произвольным образом зависят от волнового числа, а частота жестко связаны с волновым числом. В трехмерном случае следует рассматривать не волновое число, а волновой вектор  $\vec{k}$  и интегрирование должно производиться в трехмерном пространстве, по осям которого отложены составляющие вектора  $\vec{k}$

График зависимости частоты  $\omega$  от волнового числа  $k$  изображен на рис. 2.2.



**Рис. 2.2. Зависимость частоты от волнового числа в одномерной модели кристалла**

Частота оказывается периодической функцией волнового числа: при замене волнового числа  $k$  на  $k+2\pi/a$  она возвращается к прежнему

значению. Значит область физически различных значений волнового числа имеет ширину  $2\pi/a$ . Все остальные значения могут быть приведены к значениям, лежащим в указанной области. Эту область принято выбирать так, чтобы точка  $k = 0$  лежала в её центре. Она носит название первой зоны Бриллюэна.

Периодичность по волновому числу (или по волновому вектору) является следствием пространственной периодичности кристаллической решетки.

При небольших волновых числах (и соответственно низких частотах) синус в выражении для  $\omega$  может быть заменён своим аргументом:

$$\frac{\omega}{k} = a \sqrt{\frac{\mathcal{J}}{m}}. \quad (2.9)$$

Это равенство определяет фазовую скорость волны  $v_\phi$ :

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} = a \sqrt{\frac{\mathcal{J}}{m}}. \quad (2.10)$$

Итак, при низких частотах скорость звуковых волн не зависит от частоты, т.е. не обладает дисперсией. При этом, групповая скорость звуковой волны равна фазовой. Эта общая скорость называется скоростью звука  $s$ :

$$s = v_{\text{гр}} = v_\phi = a \sqrt{\frac{\mathcal{J}}{m}}. \quad (2.11)$$

Направление скорости определяется знаком волнового числа.

При увеличении частоты (и волнового числа) замена синуса его аргументом становится неправомерной. Фазовая скорость волны

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} = a \sqrt{\frac{\mathcal{J} \sin(ka/2)}{m \cdot ka/2}} \quad (2.12)$$

несколько падает с частотой и на границе зоны Бриллюэна уменьшается до значения

$$v_{\phi \text{ min}} = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{\mathcal{J}}{m}}, \quad (2.13)$$

которое в полтора раза меньше максимального. Таким образом, при увеличении частоты звуковых волн становится заметна их дисперсия. Групповая скорость волн определяется обычной формулой

$$v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dk}. \quad (2.14)$$

Используя соотношение (2.7), получаем:

$$v_{\text{гр}} = a \sqrt{\frac{\hbar}{m}} \left| \cos \frac{ka}{2} \right|. \quad (2.15)$$

У границы зоны Бриллюэна групповая скорость обращается в нуль и бегущая волна превращается в стоячую.

График зависимости скоростей от волнового числа показан на рис. 2.3.

В случае реальных трехмерных кристаллов бегущие звуковые волны характеризуются волновым вектором  $\vec{k}$ . Пространственные звуковые волны периодичны по волновому вектору. Их всегда можно привести в первую зону Бриллюэна, которая в этом случае, конечно, является трехмерной.

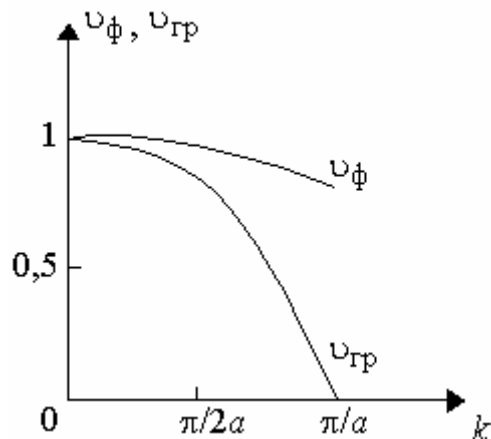
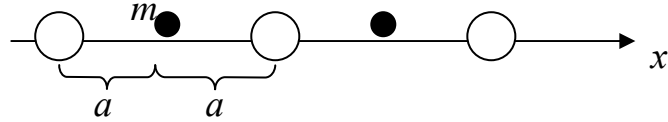


Рис. 2.3. Изменение фазовой и групповой скорости звуковой волны с волновым числом

### Колебания одномерной цепочки, состоящей из атомов двух сортов

Будем считать (рис. 2.4), что атомы с массами  $M$  и  $m$  ( $M > m$ , например) расположены соответственно в четных и нечетных узлах цепочки.

$$M \quad 2n-1 \quad 2n \quad 2n+1$$



**Рис. 2.4. Линейная цепочка, состоящая из атомов двух сортов**

Уравнения движения двух соседних атомов с номерами  $2n$  и  $2n+1$  по аналогии с (2.2) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_{2n} &= \mathcal{J}(u_{2n+1} - u_{2n-1} - 2u_{2n}), \\ m\ddot{u}_{2n+1} &= \mathcal{J}(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}), \end{aligned} \quad (2.16)$$

где  $u_{2n}$  и  $u_{2n+1}$  – соответствующие смещения  $2n$ -го и  $(2n+1)$ -го атомов из положения равновесия, а  $\mathcal{J}$  имеет тот же смысл, что и ранее. Решение будем искать в виде, аналогичном (2.4), принимая во внимание, однако, что теперь колебания атомов разных масс могут происходить с различными амплитудами  $\xi$  и  $\eta$ :

$$\begin{aligned} u_{2n} &= \xi \exp(i(\omega t + 2nka)), \\ u_{2n+1} &= \eta \exp(i(\omega t + (2n+1)ka)). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Подстановка решений (2.17) в уравнение (2.16) приводит к системе линейных уравнений относительно  $\xi$  и  $\eta$  однородных уравнений:

$$\begin{aligned} -\omega^2 M \xi &= \mathcal{J} \eta (\exp(ika) + \exp(-ika)) - 2\mathcal{J} \xi, \\ -\omega^2 m \eta &= \mathcal{J} \xi (\exp(ika) + \exp(-ika)) - 2\mathcal{J} \eta. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Система уравнений (2.18) имеет решение только тогда, когда детерминант из ее коэффициентов равен нулю:

$$\begin{vmatrix} 2\mathcal{J} - \omega^2 M, & -2\mathcal{J} \cos ka \\ -2\mathcal{J} \cos ka, & 2\mathcal{J} - \omega^2 m \end{vmatrix} = 0. \quad (2.19)$$

Раскрывая (2.19), получим биквадратное уравнение для частоты колебаний  $\omega$ , решение которого дает две различные ветви спектра собственных частот  $\omega_+$  и  $\omega_-$ :

$$\omega_{\pm}^2 = \omega \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \omega \sqrt{\left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm}} \quad (2.20)$$

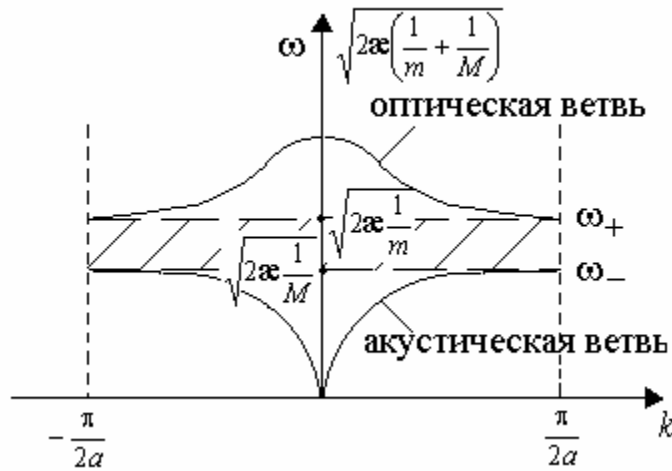
(обратим внимание на то, что  $\omega_+$  и  $\omega_-$  также не зависят от номера  $n$  и являются собственными частотами колебаний любого из атомов цепочки).

Проанализируем полученный результат. При малых  $k$ ,  $ka \ll 1$  и  $\sin^2 ka \sim (ka)^2$ . Подставляя в (2.20), найдем:

$$\omega_+^2 = 2 \omega (m^{-1} + M^{-1}) - \text{оптическая ветвь}, \quad (2.21a)$$

$$\omega_-^2 = 1/2 \omega (ka)^2 (m + M)^{-1} - \text{акустическая ветвь}. \quad (2.21б)$$

Зависимость  $\omega(k)$  для двухатомной цепочки приведена на рис. 2.5. Видно, что вместо одной ветви  $\omega(k)$  появляются две. Нижняя, начинающаяся от  $\omega = 0$  называется акустической, верхняя – оптической. Таким образом, усложнение цепочки колеблющихся атомов привело к появлению «дополнительного» запрещенного интервала частот колебаний. Стоит указать, что при сближении масс колеблющихся атомов период цепочки становится вдвое меньше, период пространства волновых чисел – вдвое больше, и оптическая ветвь колебаний цепочки из атомов двух сортов превратится в «верхнюю» часть кривой дисперсии моноатомной решетки.



**Рис. 2.5. Зависимость  $\omega(k)$  для двухатомной одномерной цепочки**

Оценим отношение  $\xi/\eta$  в обеих ветвях колебаний. В пределе малых  $k$  для акустических колебаний  $(\xi/\eta) \sim 1$ . Это означает, что акустическая ветвь характеризуется одинаковым смещением атомов обоих сортов, происходящих в фазе. Для оптических колебаний (также при малых  $k$ )

$$\left(\frac{\eta}{\xi}\right)_+ = -\frac{M}{m}. \quad (2.22)$$

### **Т.е. колебания атомов разного сорта происходят в противофазе.**

Еще более сложным оказывается спектр колебаний атомов трехмерных кристаллов. Если число атомов базиса равно  $\mu$ , то общее число ветвей колебаний  $\omega(k)$  будет равно  $3\mu$ . Из них для трех ветвей частоты  $\omega(k) = 0$  при  $k = 0$ , а для остальных  $3\mu - 3$  ветвей частоты  $\omega(k)$  при  $k \rightarrow 0$  в нуль не обращаются. Соответственно первые три ветви называются акустическими, остальные – оптическими.

### **Спектральная плотность решеточных колебаний линейной цепочки атомов**

Для объяснения некоторых свойств кристалла, обусловленных колебаниями решетки, не требуется столь полная информация о колебаниях, которая содержится в законе дисперсии, а достаточно знать лишь распределение колебаний по частотам. Имея это в виду, вводят понятие спектральной плотности решеточных колебаний.

Рассмотрим одномерную цепочку атомов длиной  $L = Na$ , где  $a$  – расстояние между ближайшими атомами. Характер решеточных колебаний определяется граничными условиями для крайних атомов. Введем циклические граничные условия, которые приводят к  $u_n = u_{n \pm N}$ . Такая цепочка может быть представлена в виде кольца. При этих условиях получим:

$$\exp ikan = \exp ika(n \pm N) \quad (2.23)$$

Поэтому

$$\exp(\pm ikaN) = 1 \text{ и } \pm kaN = 2\pi q,$$

*Это приводит к тому, что*

$$k = \pm \frac{2\pi}{aN} q = \frac{2\pi}{L} q, \quad (2.24)$$

где  $q = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2$ .



Итак, волновое число  $k$  меняется дискретно с шагом  $\Delta k_0 = \frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L}$ , причем каждому колебанию можно сопоставить одно из значений  $k$  в интервале  $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$  (первая зона Бриллюэна), поэтому  $-\frac{N}{2} \leq q \leq \frac{N}{2}$ . Число состояний, приходящихся на интервал  $\Delta k$  обозначим через  $\Delta N(k) = \frac{\Delta k}{\Delta k_0} = \frac{\Delta k}{2\pi} L$  и переходя к дифференциалам получим  $dN(k) = \frac{L}{2\pi} dk$ .

В ряде задач необходимо знать зависимость не от  $k$ , а от  $\omega$ , поэтому

$$dN(\omega) = 2 \frac{L}{2\pi} \frac{dk}{d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_{гр}} d\omega, \quad (2.25)$$

где 2 – учитывает два направления распространения. Спектральная плотность колебаний  $D(\omega)$  определяется как число волн или мод (под модой понимается колебание с определенной частотой), приходящееся на единичный интервал частот:

$$D(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_{гр}}. \quad (2.26)$$

Ранее получено:

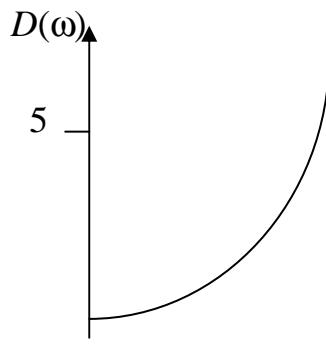
$$\begin{aligned} v_{гр} &= \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk} \left( \omega_{\max} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \right) = \frac{a\omega_{\max}}{2} \left| \cos \frac{ka}{2} \right| = \frac{a\omega_{\max}}{2} \left( 1 - \sin^2 \frac{ka}{2} \right)^{1/2} = \\ &= \frac{a}{2} \left( \omega_{\max}^2 - \omega^2 \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Для моноатомной цепочки имеем:

$$D(\omega) = \frac{2L}{\pi a} \left( \omega_{\max}^2 - \omega^2 \right)^{-1/2}, \quad (2.28)$$

где  $\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\mathcal{J}}{m}}$  – максимальная частота.

График функции  $D(\omega)$  приведен на рис. 2.6.



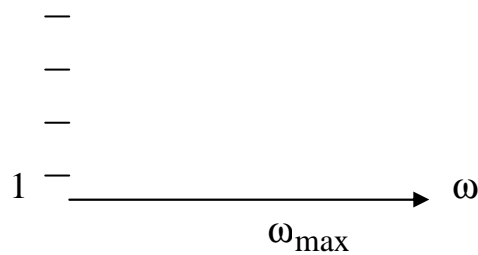


Рис. 2.6. Спектральная плотность колебаний  $D(\omega)$  в случае модели цепочки одинаковых атомов

Кривая  $D(\omega)$  имеет особенность (разрыв) вследствие обращения в нуль производной  $\frac{d\omega}{dk}$  при  $k = \pi/a$ . Говорят что там, где  $v_{гр} = 0$  у функции  $D(\omega)$  появляются сингулярности Ван-Хова. Для двухатомной линейной цепочки вид функции  $D(\omega)$  показан на рис. 2.7. Точки, в которых появляются сингулярности, называются критическими точками  $(\omega_+, \omega_-, \omega)$ .

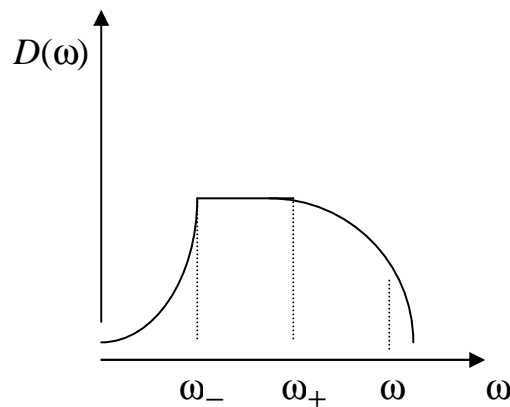


Рис. 2.7. Плотность состояний  $D(\omega)$  для двухатомной линейной цепочки

Общий вид кривой  $D(\omega)$  показан на рис. 2.8, на примере  $Al$ . Хорошо виден подъем параболического типа при малых  $\omega$ , а также особенность  $\delta$ -образного типа в области достаточно больших частот. Параболический характер колебательного спектра при малых  $\omega$  аналогичен спектру колебаний атомов одноатомной одномерной цепочки, а особенность  $\delta$ -образного типа может быть связана с максимальной частотой некоторых типов колебаний.

Спектр колебаний атомов является важной характеристикой кристаллов, и знание этих спектров необходимо для анализа и расчета многих физических свойств кристаллов – оптических, тепловых, электрических и т.п. Это обусловило обстановку многих экспериментальных

и теоретических исследований по определению спектров колебаний атомов кристаллов. В экспериментальных исследованиях наиболее значимые результаты получены нейтроннографическими, рентгеновскими и оптическими методами.

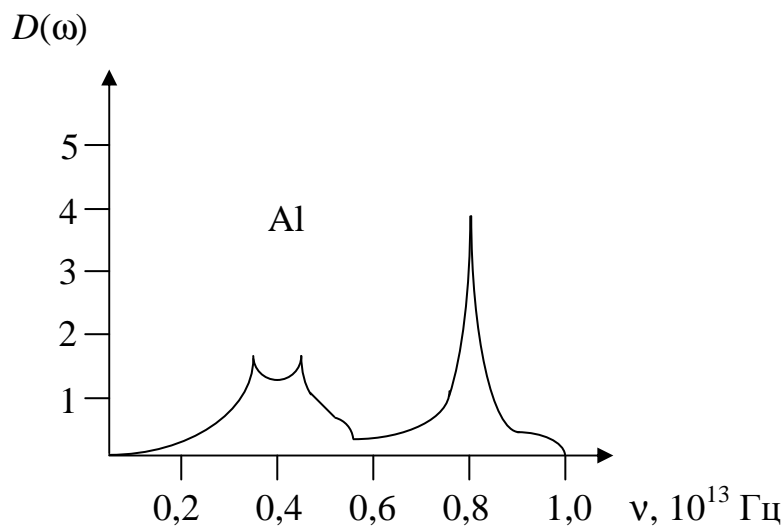


Рис. 2.8. Спектр колебаний в решетке Al

### Основы квантовой статистики

Согласно квантовой теории все микрочастицы подразделяют на два класса, которым соответствуют две квантовые статистики:

1) частицы с полуцелым спином, их называют фермионы, подчиняются статистике Ферми-Дирака;

2) частицы с целым спином – бозоны, подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна.

Физическая природа этих двух квантовых статистик вытекает из принципа тождественности частиц, согласно которому существуют два типа волновых функций, описывающих состояние тождественных частиц, – симметричные и антисимметричные.

В статистике Ферми-Дирака в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы (принцип Паули), а в статистике Бозе-Эйнштейна – любое число частиц.

Основная задача квантовых статистик – это нахождение соответствующих им функций распределения частиц по тем или иным параметрам (например, по энергиям), а также определение средних значений этих параметров, характеризующих наиболее вероятное макросостояние всей системы частиц.

Для описания состояния системы частиц рассматривают воображаемое шестимерное пространство, каждая точка которого характеризуется шестью координатами  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . Это так называемое фазовое пространство. Состояние системы определяется тем, как распределены в этом пространстве точки, изображающие состояния всех  $N$  частиц системы. При этом необходимо учесть принцип неопределенностей Гейзенберга  $\delta x \cdot \delta p_x \geq h = 2\pi\hbar$ , где  $\delta x \cdot \delta p_x$  – неопределенность координаты и импульса, соответственно. Поэтому естественно считать, что данному состоянию частицы в фазовом пространстве соответствует не точка, а фазовая ячейка, объем которой

$$\delta x \delta y \delta z \delta p_x \delta p_y \delta p_z \approx h^3 = (2\pi\hbar)^3. \quad (2.29)$$

В квантовой статистике вводятся так называемые функции распределения  $f(\epsilon_i)$ , определяющие средние числа частиц в одной фазовой ячейке с энергией  $\epsilon_i$ , или функции заполнения ячеек:

для фермионов 
$$f(\epsilon_i) = \frac{1}{\exp[(\epsilon_i - \mu) / kT] + 1}, \quad (2.30)$$

для бозонов 
$$f(\epsilon_i) = \frac{1}{\exp[(\epsilon_i - \mu) / kT] - 1}. \quad (2.31)$$

Здесь  $\mu$  – так называемый химический потенциал, значение которого можно найти из условия нормировки: суммарное число частиц во всех фазовых ячейках должно быть равно полному числу частиц  $N$  макросистемы.

Рассмотрим основные особенности этих распределений:

1. Для фермионов функция  $f(\epsilon_i)$  не может быть больше единицы, а для бозонов ее значение может быть любым ( $f \geq 0$ ).

2. Если  $f \ll 1$ , то в знаменателях обоих распределений можно пренебречь единицей и формулы переходят в

$$f(\epsilon_i) = \exp(\mu - \epsilon_i / kT) = A \exp(-\epsilon_i / kT), \quad (2.32)$$

т.е. в распределение Больцмана ( $A$  – нормировочный коэффициент). Значит, классическое распределение Больцмана справедливо лишь тогда, когда малы «числа заполнения» фазовых ячеек, – при условии  $\langle N_i \rangle \ll 1$ . В этом случае речь идет о совпадении формул, а не о том, что изменится поведение частиц (фермионы остаются фермионами, бозоны – бозонами).

3. В макросистеме уровни энергии  $\epsilon_i$  частиц квазинепрерывны (расположены очень плотно). Поэтому индекс  $i$  у  $\epsilon_i$  можно опустить.

4. Для бозонов значения  $\mu$  не могут быть положительными, иначе при  $\epsilon_i < \mu$  окажется, что  $f < 0$ , а это лишено физического смысла. Таким образом, для бозонов  $\mu \leq 0$ .

Для нахождения числа  $dZ$  фазовых ячеек в интервале энергий  $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$  сначала найдем соответствующий объем  $d\Gamma$  фазового шестимерного пространства. Он равен произведению объема в пространстве координат  $V$  на объем шарового слоя с радиусом, равным импульсу  $p$  частоты, и толщиной  $dp$

$$d\Gamma = 4\pi p^2 V dp. \quad (2.33)$$

Число  $dZ$  фазовых ячеек в этом элементе объема получим, разделив  $d\Gamma$  на объем одной фазовой ячейки, равной  $(2\pi\hbar)^3$ . Таким образом, число фазовых ячеек будет равно

$$dZ = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} p^2 V dp. \quad (2.34)$$

Зная число  $dZ$  фазовых ячеек в интервале энергий  $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$  и среднее число частиц в каждой ячейке  $f$  можно найти число частиц  $dN$  в данном интервале энергий

$$dN = (2J + 1) \cdot f \cdot dZ, \quad (2.35)$$

где множитель  $2J + 1$  ( $J$  – момент импульса) определяет число состояний, не связанных с перемещением частицы в пространстве (число возможных проекций спина).

## Ф о н о н ы

Энергия звуковой волны не может иметь произвольные значения, она квантуется в соответствии с формулой

$$E = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + n \right). \quad (2.36)$$

Первое слагаемое  $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$  представляет собой энергию нулевых колебаний.

Избыток энергии

$$E - E_0 = \hbar\omega n \quad (2.37)$$

следует представлять себе в виде потока  $n$  квантов, каждый из которых несет энергию  $\hbar\omega$ . По аналогии с квантами светового излучения кванты акустических колебаний получили название фононов. Звуковые волны с точностью до нормировки являются волновыми функциями фононов. Энергия и импульс фононов связаны с частотой и волновым вектором звуковой волны обычными соотношениями

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k. \quad (2.38)$$

Введение фононов позволяет во многих случаях рассматривать любое твердое тело как ящик с заключенным в нем газом фононов. Система независимых гармонических волн соответствует идеальному газу не взаимодействующих друг с другом фононов. Тепловые свойства кристалла рассчитываются путем изучения термических свойств этого идеального газа. При больших амплитудах звуковые колебания приобретают ангармонический характер. Звуковые волны перестают быть независимыми друг от друга. При этом, на квантовом языке говорят о столкновении фононов – при увеличении плотности фононный газ перестает быть идеальным.

Кратко рассмотрим основные особенности фононов. Поскольку частота звуковой волны является периодической функцией ее волнового вектора, энергия фонона является периодической функцией его импульса. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, часто говорят, что фонон обладает не импульсом, а квазиимпульсом, а область физически различных значений импульса носит название первой зоны Бриллюэна. В одномерном случае ее положение определяется условием

$$|p| \leq \pi\hbar / a. \quad (2.39)$$

Неопределенность в импульсе фонона связана с произволом, который имеется при разделении движения кристалла на движение звуковой волны и перемещение кристалла как целого. При изучении движения волн

(и фононов) естественно, исключить движение кристалла как целого, т.е. оставаться в пределах первой зоны Бриллюэна.

Перейдем к закону сохранения импульса. Перераспределяя импульс между фононом и решеткой, мы не меняем энергию системы. Изменение импульса фонона на  $2\pi\hbar/a$  не меняет его энергии. Не меняется и энергия решетки, так как она имеет огромную массу. Ее энергия  $p^2/2m$  при конечной величине импульса равна нулю. Из сказанного ясно, что в процессах, в которых участвует кристаллическая решетка, закон сохранения импульса верен с точностью до слагаемого  $\Delta p = 2\pi\hbar \frac{n}{a}$ . Процессы, происходящие с добавлением  $\Delta p$ , называются процессами переброса. Величину  $\Delta p$  следует выбирать так, чтобы все фононы лежали в области первой зоны Бриллюэна.

Выяснилось, что фонону следует приписать спин, равный нулю. Значит фононы – это бозоны и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Фононы ведут себя не так, как обычные частицы, а как квазичастицы, способные возникать и исчезать. При этом число фононов не сохраняется (оно зависит от температуры  $T$ ), поэтому их распределение по энергиям описывается функцией Бозе-Эйнштейна (2.31), в которой  $\mu_0$  и  $E = \hbar\omega$ . Фононы введены для рассмотрения с квантовой точки зрения физических процессов, происходящих в твердом теле. Они неразрывно связаны с данным телом и вне его не существует.

## 2.2. Тепловые свойства

### Теплоемкость кристаллических решеток

Экспериментальные результаты, относящиеся к теплоемкости твердых тел, можно суммировать следующим образом:

1. При комнатных температурах значения теплоемкости почти всех твердых тел близки к  $3Nk_B$ , т.е. 25 Дж/моль·град.

2. При низких температурах теплоемкость заметно уменьшается и в области абсолютного нуля температуры приближается к нулю по закону  $T^3$  для диэлектриков и по закону  $T$  для металлов (несверхпроводящих). В сверхпроводящем состоянии закон уменьшения теплоемкости более резкий, чем  $T$ .

3. В твердых магнетиках в температурном диапазоне магнитного упорядочения значительную долю полной теплоемкости составляет вклад, связанный с магнитным порядком.

На основе представлений классической физики полученные результаты объяснить не удастся. Рассмотрим основные положения квантовой теории теплоемкости. Тепловые колебания кристаллических решеток сводятся к звуковым волнам и, следовательно, к движению фононов. Поэтому задача о теплоемкости решетки сводится к расчету суммарной энергии фононов.

Известно, что в единице объема  $V=1$  в интервале импульсов от  $|p|$  до  $|p|+|dp|$  помещается следующее число состояний:

$$(2J + 1)dZ = 3 \frac{4\pi |p|^2 d|p|}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (2.40)$$

где  $dZ$  – число фазовых ячеек;  $4\pi |p|^2 d|p|$  – объем шарового слоя в  $p$ -пространстве;  $(2\pi\hbar)^3$  – величина объема фазовой ячейки. Стоящее в этой формуле число  $2J + 1 = 3$ , т.е. равно числу возможных поляризаций. Среднее число фононов с энергией  $E$  в одном состоянии, получающееся из функции распределения Бозе-Эйнштейна с учетом того, что химический потенциал фононного газа вследствие несохранения числа фононов равен нулю, определяется по формуле:

$$f = \frac{1}{\exp(E/kT) - 1}.$$

Энергия фононного газа в интервале импульсов  $(p, p + dp)$  будет равна произведению энергии одного фонона  $E$  на их число  $dN$  в данном интервале.

$$dE = E \cdot dN = E \cdot f(2J + 1)dZ. \quad (2.41)$$

Интегрируя, получим

$$E = \int_0^{p|_{\max}} \frac{E}{\exp(E/kT) - 1} 3 \cdot 4\pi \frac{|p|^2 d|p|}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (2.42)$$

где  $|p|_{\max}$  – верхняя граница возможных импульсов фононов.

Наиболее просто производится расчет при низких температурах. В этом случае интеграл можно распространить до бесконечности и обозначив скорость звука через  $s$   $\left( s = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{|p|} \right)$ , получим



$$E \approx \frac{3}{2\pi^2 \hbar^3 s^3} \int_0^{\infty} \frac{E}{\exp(E/kT) - 1} E^2 dE. \quad (2.43)$$

Вводя вместо  $E$  безразмерную переменную  $x = E/kT$ , найдем:

$$E = \frac{3k^4 T^4}{2\pi^2 \hbar^3 s^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (2.44)$$

Интеграл, входящий в эту формулу равен  $\pi^4 / 15$ . Следовательно

$$E = \frac{\pi^2}{10} \frac{k^4 T^4}{\hbar^3 s^3} \quad (\text{низкие температуры}). \quad (2.45)$$

Соответственно решеточная теплоемкость кристалла равна

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{2}{5} \pi^2 \frac{k^4 T^3}{\hbar^3 s^3} \quad (\text{низкие температуры}). \quad (2.46)$$

Если учесть различие скоростей поперечной  $s_{\perp}$  и продольной  $s_{\parallel}$  звуковых волн полученная формула переходит в более точную

$$C = \frac{2}{15} \pi^2 \frac{k^2 T^3}{\hbar^3} \left( \frac{2}{s_{\perp}^3} + \frac{1}{s_{\parallel}^3} \right) \quad (\text{низкие температуры}). \quad (2.47)$$

Соотношение (2.46) называется законом Дебая: теплоемкость твердых тел в области низких температур растет как третья степень температуры ( $C \sim T^3$ ). Однако для сильно анизотропных кристаллов при сложном спектре колебаний этот закон нарушается: для слоистых кристаллов  $C \sim T^2$ , для нитевидных –  $C \sim T$ .

Таким образом, при достаточно низких температурах теория удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Рассмотрим теплоемкость твердых тел при высоких температурах. Следует ожидать, что при повышении температуры должны становиться справедливыми классические формулы и на каждую колебательную степень свободы должна приходиться энергия  $kT$ . Число степеней свободы решетки равно  $3N$ , где  $N$  – число атомов в единице объема. Отнесенная к единице объема внутренняя энергия и теплоемкость твердого тела, должны, поэтому стремиться при высоких температурах к значениям

$$E \rightarrow 3NkT, \quad c \rightarrow 3Nk. \quad (2.48)$$

Эти классические формулы носят название закона Дюлонга и Пти. Опыт показывает, что они выполняются не слишком хорошо, хотя при оценках ими вполне можно пользоваться.

**Точное вычисление формулы для теплоемкости справедливой при всех температурах, представляет собой крайне сложную задачу. Существенное упрощение проблемы было дано Дебаем. Он предложил не учитывать анизотропию и не рассчитывать  $|p|_{\max}$ , а выбрать верхний предел интегрирования в (2.42) так, чтобы получить правильное значение теплоемкости (2.48) при высоких температурах.**

Рассчитаем теплоемкость кристалла в приближении Дебая. Переходя от энергии к частоте, получим

$$E = \frac{3}{2\pi^2 s^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \omega^2 d\omega. \quad (2.49)$$

Здесь  $\hbar\omega$  – определяет энергию фонона, а множитель  $\left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$  число фононов в одном состоянии. Остальные члены этой формулы определяют, следовательно, полное число квантовых состояний фононного газа. Это число равно

$$N_{\text{сост}} = \frac{3}{2\pi^2 s^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega = \frac{\omega_{\max}^3}{2\pi^2 s^3}. \quad (2.50)$$

Полученное число нужно приравнять к числу степеней свободы  $3N$ . Поэтому

$$\omega_{\max} = s(6\pi^2 N)^{1/3}, \quad (2.51)$$

где  $N$  – число атомов в единице объема. Выразив  $s$  через  $\omega_{\max}$  и, введя его в (2.49), получим

$$E = \frac{9N}{\omega_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \omega^2 d\omega. \quad (2.52)$$

Чтобы упростить интеграл, введем безразмерную переменную  $x = \hbar\omega/kT$ . Заменяя  $\omega$  на  $x$ , получим

$$E = 9N \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega_{\max})^3} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{\exp x - 1}. \quad (2.53)$$

Вместо  $\omega_{\max}$  в формулу для энергии обычно вводят температуру Дебая, определяемую формулой

$$\hbar\omega_{\max} = k\theta_D. \quad (2.54)$$

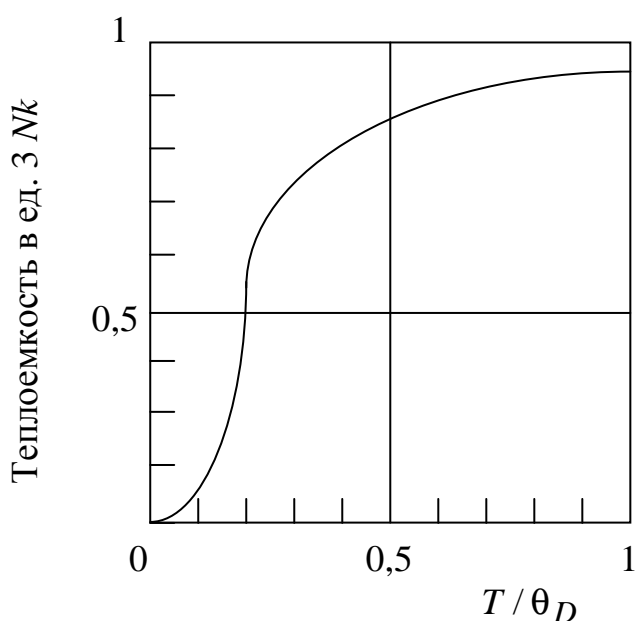
Следовательно  $x_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = \theta_D / T$ . Формула для энергии тепловых колебаний принимает при этом вид

$$E = 9N \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 kT \cdot f \left( \frac{T}{\theta_D} \right), \quad (2.55)$$

где функция  $f \left( \frac{T}{\theta_D} \right)$  определяется следующим выражением

$$f \left( \frac{T}{\theta_D} \right) = \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{\exp x - 1}. \quad (2.56)$$

Эта формула является окончательной и из нее может быть получена формула для теплоемкости кристаллической решетки. График теплоемкости, рассчитанный по Дебаю, приведен на рис. 2.9.



## Рис. 2.9. Зависимость теплоемкости кристалла от температуры по Дебаю

График, представленный на этом рисунке показывает, что классическая формула для теплоемкости применима не только при  $T/\theta_D \gg 1$ , но и при  $T/\theta_D \approx 1$  (при  $T = \theta_D$  теплоемкость кристалла всего на 5 % отличается от классического значения).

При низких температурах интеграл (2.56) может быть распространен до бесконечности. Известно, что он равен  $\pi^4/15$ . Подставляя это значение в (2.55), найдем

$$E = \frac{3}{5} N\pi^4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 kT. \quad (2.57)$$

Подстановка в эту формулу значений  $\theta_D$  из (2.54) и  $\omega_{\max}$  из (2.51) приводит к (2.46). Таким образом, что формула Дебая (2.55) правильно описывает энергию (и теплоемкость) кристаллической решетки как при низких, так и при высоких температурах.

Скажем несколько слов о температуре Дебая. Она определяет область температур, в которой качественно меняется характер теплового движения. При низких температурах в кристаллической решетке возбуждены в основном акустические колебания. Они определяют тепловую энергию тела. Оптические фононы возбуждаются только при температуре  $T \geq \theta_D$ . Они «вымерзают» при низких температурах. Итак, при абсолютном нуле температуры фононы отсутствуют. С ростом температуры идут одновременно два процесса. Во-первых, возбуждаются все более и более высокочастотные фононы, во-вторых, растет число возбужденных низкочастотных фононов. Известно, что для линейной цепочки  $k_{\max} = \frac{\pi}{a}$ . При кубической решетке это значение применимо и для трехмерного случая, а для кристаллов других симметрий справедливо по порядку величины. Поэтому можно ожидать

$$\omega_{\max} \approx s |k_{\max}| = s \frac{\pi}{a} \approx s\pi N^{1/3}. \quad (2.58)$$

**Сравнивая это выражение с (2.51), следует отметить их близкое согласие. Формула (2.54) позволяет перейти от оценочных формул для  $\omega_{\max}$  к соответствующим формулам для температуры Дебая.**

## Взаимодействие фононов и тепловое расширение

Введенные ранее монохроматические фононы различной частоты не взаимодействуют друг с другом и представляют собой идеальный газ квазичастиц. Такое представление справедливо только для гармонических колебаний атомов в решетке. В действительности атомы не являются гармоническими осцилляторами. Степень отклонения от гармоничности (ангармонизм) определяет эффективность взаимодействия фононов.

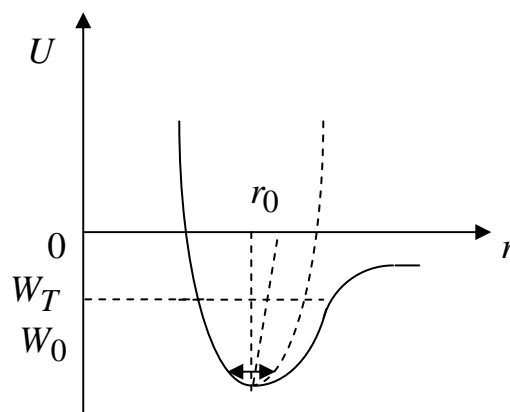
С ангармонизмом колебаний атомов связано также расширение тел при нагревании. Коэффициент линейного расширения может служить мерой ангармонизма колебаний. Рассмотрим это явление более подробно.

Потенциальная энергия  $U$  гармонического осциллятора представляет собой параболическую функцию смещения  $x$  атома из положения равновесия при  $r = r_0$  ( $x = r - r_0$ ):

$$U(x) = \int_0^x \alpha z dz = \frac{\alpha x^2}{2}, \quad (2.59)$$

где  $\alpha$  – коэффициент квазиупругой возвращающей силы. Эта зависимость (2.59) является симметричной функцией  $x$  (штриховая линия на рис. 2.10).

При  $T = 0$  К осциллятор занимает наинизший энергетический уровень в параболической потенциальной яме, соответствующий энергии нулевых колебаний. С повышением температуры осциллятор переходит на все более высокие уровни энергии. На каждом уровне расстояние между ветвями параболы определяет удвоенную амплитуду колебаний (на рис. 2.10 через  $W_T$ , обозначена полная энергия осциллятора при температуре  $T$ ). Совершенно очевидно, что в случае симметричной параболы амплитуды колебаний, т.е. смещения вправо и влево от положения равновесия, по абсолютной величине будут одинаковыми – это и есть гармонические колебания.



-----

Рис. 2.10. Зависимость потенциальной энергии  $U(r)$

Однако увеличение амплитуды колебания не приводит к смещению положения равновесия атома  $r = r_0$  (которое определяет среднее по времени положение атома) и к изменению средних расстояний  $r_0$  между атомами. Это означает, что в гармоническом приближении тепловое расширение тел отсутствует.

Реальная кривая потенциальной энергии асимметрична (рис. 2.10). Она может быть аппроксимирована параболой только вблизи дна потенциальной ямы. При увеличении расстояния между атомами энергия взаимодействия меняется медленнее, чем по параболическому закону. Характер отклонений потенциальной энергии от параболической зависимости описывается поправкой, пропорциональной  $x^3$ :

$$U(x) = \frac{1}{2} \alpha x^2 - \frac{1}{3} \beta x^3. \quad (2.60)$$

Величина коэффициента  $\beta$  характеризует степень ангармоничности колебаний атомов. Видно, что теперь при повышении температуры не только увеличивается амплитуда колебаний, но также увеличивается значение  $r_0$ . Это приводит к тепловому расширению тела.

Вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину  $x$ , по Больцману равна

$$\begin{aligned} f(x) &= A \exp(-U/kT) = A \exp\left[-\frac{1}{2} \alpha x^2 + \frac{1}{3} \beta x^3\right] / kT = \\ &= A \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\alpha x^2}{kT}\right) \left(1 + \frac{\beta x^3}{3kT}\right). \end{aligned} \quad (2.61)$$

Постоянную нормировки  $A$  находим из условия:

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 = A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2kT}\right) \left(1 + \frac{\beta x^3}{3kT}\right) dx, \quad (2.62)$$

интеграл от второго члена равен нулю, поскольку эта часть подынтегральной функции нечетна. С учетом этого:

$$A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2kT}\right) dx = A \left(\frac{2\pi kT}{\alpha}\right)^{1/2} = 1, \quad A = \left(\frac{\alpha}{2\pi kT}\right)^{1/2}. \quad (2.63)$$

Тогда среднее отклонение атомов от положения равновесия будет равно:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx = \left(\frac{\alpha}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2kT}\right) \left(x + \frac{\beta x^4}{3kT}\right) dx. \quad (2.64)$$

Первый из этих интегралов обращается в нуль, а второй равен

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{3}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{5/2}}, \quad (2.65)$$

отсюда

$$\bar{x} = \frac{\beta}{\alpha^2} kT. \quad (2.66)$$

Итак, среднее смещение атомов при нагреве пропорционально температуре, коэффициенту ангармоничности и обратно пропорционально квадрату квазиупругой силы.

Коэффициент теплового расширения ( $a$  – период решетки)

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{\beta k}{a\alpha^2}. \quad (2.67)$$

Таким образом, коэффициент теплового расширения прямо пропорционален константе ангармонизма.

Теперь рассмотрим, как связано взаимодействие фононов с ангармонизмом. Появление ангармонизма приводит к тому, что частотный спектр каждого фонона становится непрерывным в некоторой области частот вблизи основной частоты  $\omega_i$  (в гармоническом приближении частотный спектр фонона описывается  $\delta$ -функцией аргумента  $\omega - \omega_i$ ). Возможность передачи энергии от одного фонона к другому определяется перекрытием между собой областей размытия спектра различных фононов (рис. 2.11). Чем больше степень ангармоничности колебаний и перекрытие частот, тем эффективнее взаимодействие между фононами и тем быстрее устанавливается тепловое равновесие в твердом теле.



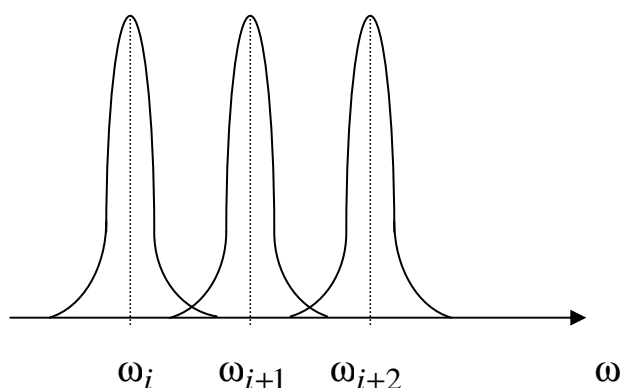


Рис. 2.11. Частотный спектр фононов

Константа фонон-фононного взаимодействия  $\mu_{\text{ф-ф}}$  по аналогии с рассеянием частиц в слабо неидеальном газе принимается равной следующей величине:  $\mu_{\text{ф-ф}} \approx \pi\beta^2 n_{\text{ф}}$ , где  $n_{\text{ф}}$  – плотность фононов. Длина свободного пробега фононов  $l_{\text{ф}}$  обратно пропорциональна  $\mu_{\text{ф-ф}}$ . С понижением температуры  $l_{\text{ф}}$  резко возрастает вследствие сильного уменьшения  $n_{\text{ф}}$  (эффект «вымораживания» фононов).

### Теплопроводность изоляторов

В заключении рассмотрим как описывается перенос тепла, или теплопроводность, в изоляторах. Формулу для теплопроводности можно вывести, предположив, что в изоляторах переносчиками тепла являются фононы и что фононы испытывают кратковременные столкновения друг с другом. Такие столкновения могут происходить только при наличии ангармонических членов в выражении для полной энергии фононного газа. При полуколичественных оценках для фононной (решеточной) теплопроводности можно применять обычную формулу для теплопроводности газов

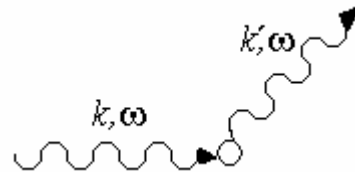
$$\theta = \frac{1}{3} cs\lambda, \quad (2.68)$$

где  $\theta$  – теплопроводность,  $c$  – теплоемкость, отнесенная к единице объема газа;  $s$  – скорость фононов, а  $\lambda$  – средняя длина их свободного пробега.

При низких температурах, когда тепловые колебания невелики и ангармоничность сил, связывающих атомы в решетке, еще можно не

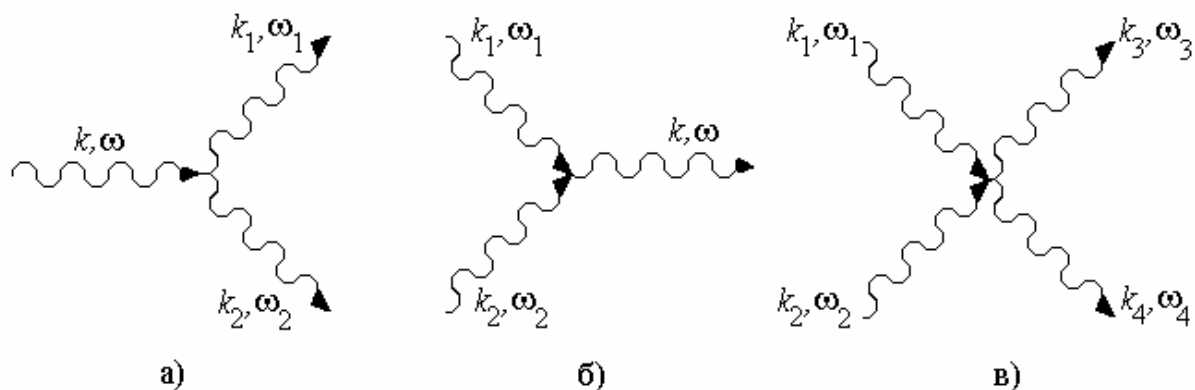


принимать во внимание, длина свободного пробега  $\lambda$  очень велика. При низких температурах ее величину ограничивают примеси, дефекты кристалла и размеры самих кристаллов. Длина свободного пробега фононов  $\lambda$  может достигать при этом нескольких миллиметров. Рассеяние фононов на дефектах кристалла схематически показано на рис. 2.12. При рассеянии фонон меняет направление движения, не изменяя своей энергии.



**Рис. 2.12. Схема рассеяния фононов на дефектах решетки**

При повышении температуры на распространение звуковых волн начинает все больше сказываться ангармоничность колебаний. Соответствующие процессы изображены на рис. 2.13.



**Рис. 2.13. а) разделение одного фонона на два; б) слияние двух фононов; в) столкновение фононов**

При разделении, слиянии и столкновении фононов выполняется закон сохранения энергии, а закон сохранения импульса верен с точностью до  $\Delta p = 2\pi\hbar \frac{n}{a}$ . При температурах близких к абсолютному нулю, теплопроводность кристаллов возрастает с температурой вместе с его теплоемкостью, а затем быстро падает из-за уменьшения длины свободного пробега фононов. Рассмотрим подробнее, как процессы взаимодействия фононов влияют на теплопроводность твердых тел.

В идеальном гармоническом кристалле фононные состояния будут стационарными – если установилось некоторое распределение фононов с направленными в одну сторону групповыми скоростями, то это распределение не будет меняться с течением времени и поток тепла не будет затухать. Таким образом, идеальный гармонический кристалл имел бы бесконечную теплопроводность. В реальных кристаллах теплопроводность ограничена двумя факторами. Первый фактор, это то, что фононы рассеиваются на несовершенствах решетки. Вторым фактором является взаимодействие фононов, появляющееся из-за ангармонизма колебаний решетки.

Физика взаимодействия двух фононов объясняется следующим образом. Распространяющийся через кристалл фонон деформирует кристаллическую решетку с периодом равным длине его волны. В результате в кристалле появится модуляция упругих постоянных решетки с таким же периодом модуляции, то есть своеобразная дифракционная решетка. Второй фонон, распространяясь через такую «дифракционную решетку», будет дифрагировать на ней. В результате он изменит направление своего движения. В процессах рассеяния выполняются законы сохранения энергии и квазиимпульса  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$  и  $k_1 + k_2 = k_3 + G$ , где  $G$  – произвольный вектор обратной решетки.

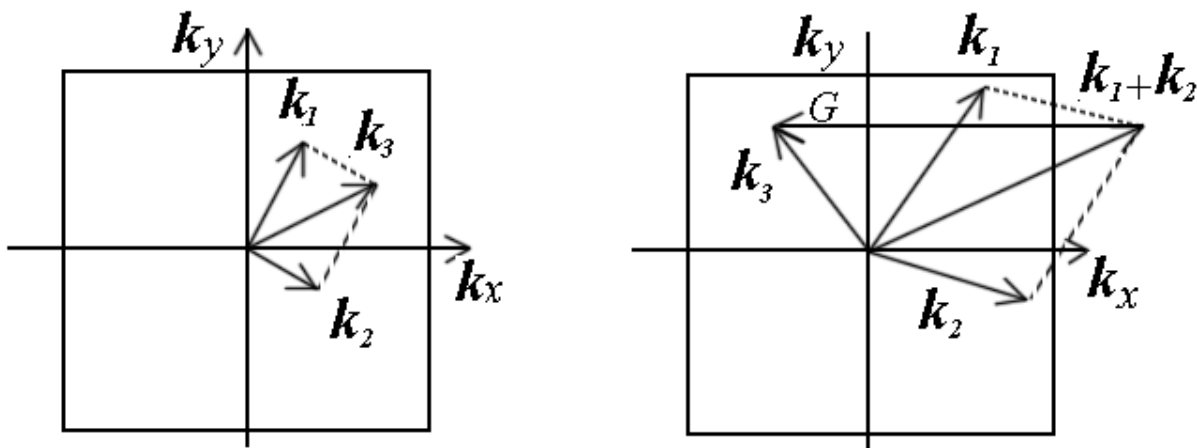


Рис. 2.14. Процессы рассеяния фононов – нормальный (слева) и с перебросом (справа)

Процессы с  $G = 0$  происходят без участия решетки и называются нормальными или N-процессами. Если  $G \neq 0$ , то рассеяние называется Umklapp-процессом или процессом переброса Пайерлса. В N-процессе суммарный импульс после рассеяния не изменяется и, соответственно, тепловая энергия переносится в направлении групповой скорости исходных

фононов. То есть  $N$ -процессы сами по себе не приводят к восстановлению равновесного распределения фононов, т.е. перенос энергии может сохраняться и при отсутствии градиента температуры, что означает бесконечную теплопроводность.

В Umklapp-процессе энергия передается в направлении, которое не совпадает с направлением групповых скоростей в исходных модах  $k_1$  и  $k_2$ . В таких процессах участвует решетка и они приводят к установлению равновесного распределения фононов и к конечному значению теплопроводности. При таких столкновениях суммарный импульс фононов оказывается за границей первой зоны Бриллюэна, и к импульсу системы фононов добавляется импульс  $G$ , полученный от кристаллической решетки. В результате вектор родившегося фонона имеет направление распространения, сильно отличающееся от направления суммарного импульса фононов. Из рисунка видно, что для появления процесса переброса значения импульсов исходных фононов должны быть достаточно большими ( $k \geq G/4$ ) чтобы их сумма вышла за пределы зоны Бриллюэна. Такие процессы происходят при сравнительно высоких температурах, когда велика вероятность встретить фонон с большими значениями волнового вектора и энергии.

### **Температурная зависимость коэффициента теплопроводности при высоких температурах**

В этом случае температура значительно выше температуры Дебая и теплоемкость будет в классическом пределе примерно постоянна. В то же время число фононов с  $k \geq G/4$  достаточно велико. Тогда средняя длина свободного пробега для всех фононов окажется обратно пропорциональной вероятности столкновения с этими высокоэнергичными фононами. Такая вероятность пропорциональна их числу, или температуре  $T$ , поскольку при высоких температурах число фононов пропорционально температуре. В итоге получается, что при **высоких температурах теплопроводность обратно пропорциональна температуре**, что и наблюдается экспериментально.

### **Температурная зависимость коэффициента теплопроводности при низких температурах**

В этом случае, как было показано выше, теплоемкость пропорциональна кубу температуры  $T^3$ , число фононов с  $k \geq G/4$  очень

мало. Тогда длина свободного пробега должна была бы стремиться к бесконечности, но этого не происходит, поскольку начинает сказываться рассеяние фононов на структурных неоднородностях (дефектах, границах зерен и т.п.). Тогда длина пробега определится в основном концентрацией дефектов, не зависящей от температуры. В этом случае можно считать, что длина пробега не зависит от температуры, а теплоемкость пропорциональна кубу температуры  $T^3$ . Тогда коэффициент теплопроводности также пропорционален кубу температуры  $T^3$ , что и наблюдается экспериментально.

В **промежуточной области температур** теплопроводность ограничивается Umklapp-процессами. Получаем, что во всем диапазоне температур теплоемкость будет иметь вид

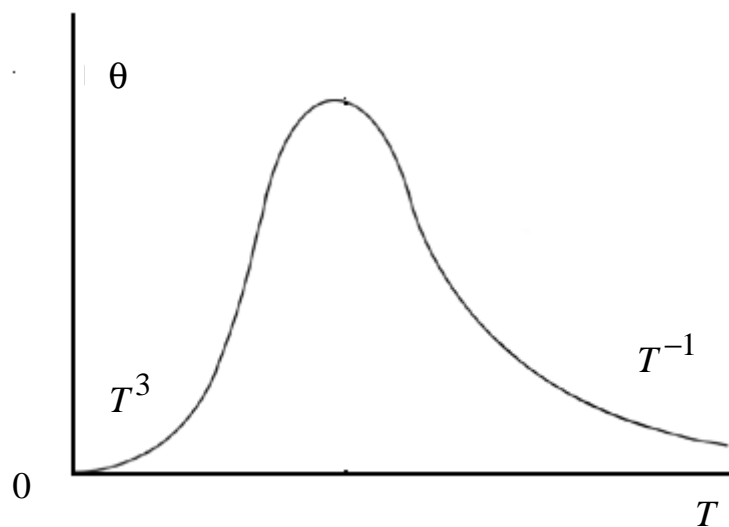


Рис. 2.15. Схематическая зависимость коэффициента теплопроводности от температуры

Таким образом, нам удалось теоретически объяснить зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. Главными ее особенностями являются наличие максимума и спад как при высоких, так и при низких температурах

---

### Контрольные вопросы

1. Каков вид уравнения колебательного движения атома в одномерной, моноатомной цепочке?
2. Каковы уравнения колебательного движения атомов в одномерной, двухатомной цепочке?

3. В чем разница колебательных спектров в одно-, двух- и многоатомных кристаллах?
4. Что такое спектральная плотность решеточных колебаний?
5. Каков физический смысл функции распределения?
6. В чем состоит различие функций распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака?
7. Что такое фононы? В чем принципиальное отличие фононов от других квазичастиц?
8. Каковы основные экспериментальные результаты, относящиеся к теплоемкости твердых тел?
9. Как рассчитывается теплоемкость твердых тел при квантовом подходе?
10. Объясните температурную зависимость теплоемкости твердых тел по модели Дебая?
11. Каково определение и физический смысл температуры Дебая?
12. Что такое ангармонизм колебаний атомов в кристаллической решетке?
13. Какова природа теплового расширения твердых тел?
14. Как объяснить теплопроводность изоляторов?
15. Каковы механизмы рассеяния фононов?

---

### **3. ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛАХ**

Теория энергетических зон электронов является основой для научного объяснения электрических свойств твердых тел. Она делает возможным классификацию твердых тел с точки зрения их электрических свойств. Эта классификация делит твердые тела на металлы (хорошие проводники электричества), полупроводники и изоляторы (плохие проводники электричества). Объяснение природы резкого различия между металлами и неметаллами явилось одним из первых успехов в применении квантовой механики к проблеме твердого тела.

#### **3.1. Квантовая теория свободных электронов в металлах**

##### **Описание квантовых систем**

Дальнейшее изложение возможно только с помощью квантовой механики. Поэтому кратко суммируем самые необходимые сведения из квантовой теории.

Состояние системы в квантовой механике описывается волновой функцией  $\psi(x, y, z)$  (пси-функцией). По интерпретации М. Борна (1926 г.) квадрат модуля пси-функции определяет вероятность  $dW$  нахождения частицы в данный момент времени в объеме  $dV_0$  вблизи точки с координатами  $(x, y, z)$ :

$$dW = |\psi|^2 dV_0 = \psi\psi^* dV_0, \quad (3.1)$$

где  $\psi$  и  $\psi^*$  – комплексно-сопряженные функции.

Согласно этому представлению квадрат модуля волновой функции является плотностью вероятности  $\frac{dW}{dV_0}$  нахождения частицы-волны в данной области пространства в некоторый момент времени.

Каждой физической величине  $A$  сопоставляется свой оператор  $A$ . Оператором называют символическое обозначение математической операции, которую необходимо совершить с интересующей нас функцией. Так, оператор координаты  $X$  показывает, что волновую функцию нужно просто умножить на координату:

$$X\psi(x) = x\psi(x). \quad (3.2)$$

Оператор проекции импульса  $P_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  показывает, что волновую функцию  $\psi$  необходимо продифференцировать по  $x$ :

$$P_x\psi(x) = -i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x}. \quad (3.3)$$

Операторы координаты  $X$  и проекции импульса  $P_x$  являются основными в квантовой теории. Оператор кинетической энергии показывает, что от волновой функции нужно взять сумму вторых производных:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \quad (3.4)$$

где оператор  $\nabla^2$  – это лапласиан, т.е. выражение в круглых скобках.

Наибольшую роль в квантовой механике играет оператор полной энергии – гамильтониан (его обозначают  $H$ ):

$$H = T + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x). \quad (3.5)$$

Здесь  $U(x)$  – потенциальная энергия системы.

Волновая функция  $\psi$ , описывающая состояние системы, обычно находится из операторного уравнения:

$$L\psi = \alpha \psi. \quad (3.6)$$

Функции, являющиеся решением уравнения (3.5) и удовлетворяющие естественным условиям называют собственными функциями оператора  $L$ . Те значения  $\alpha$ , при которых такие решения существуют, называют собственными значениями физической величины  $L$ . Таким образом, если оператор, действуя на некоторую функцию, дает ту же функцию, то такая функция является собственной функцией данного оператора. Например, возьмем две функции:  $x^3$  и  $\exp(5x)$ . И пусть дан оператор дифференцирования  $A = \frac{d}{dx}$ . Имеем:  $Ax^3 = \frac{dx^3}{dx} = 3x^2$ ,  $A \exp(5x) =$

$= \frac{d \exp(5x)}{dx} = 5 \exp(5x)$ . Видно, что в первом примере в результате действия

оператора получилась новая функция, так что  $x^3$  не является собственной функцией рассматриваемого оператора дифференцирования. А вот функция  $\exp(5x)$  является собственной функцией оператора дифференцирования. После дифференцирования получается та же функция, умноженная на число (в данном примере 5). Это число является собственным значением оператора.

Набор собственных значений физической величины  $L$  иногда оказывается непрерывным, а иногда дискретным. Опыт показывает, что в последнем случае измеренные значения  $L$  действительно оказываются дискретными и совпадают с собственными значениями  $L$ . Примером дискретности в микромире являются оптические спектры атомов, которые состоят из ряда отдельных тонких линий.

Для описания состояния или поведения физической системы вместо уравнений классической механики в квантовой механике исходным является уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi. \quad (3.7)$$

Подставим (3.5) – оператор  $H$  в (3.7):

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (3.8)$$

В частном случае одномерного движения только вдоль оси  $x$ , получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (3.9)$$

При условии стационарности поля внешних сил ( $U(t) = \text{const}$ ) волновую функцию в уравнении (3.9) можно представить в следующем виде  $\psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t)$ , что дает возможность получить два уравнения для временной и координатной частей волновой функции:

$$E\varphi(t) = i\hbar \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t}, \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)\psi(x) = 0, \quad (3.11)$$

где  $E$  – полная энергия системы.

Решение уравнения (3.10) с точностью до множителя  $C$  будет иметь следующий вид:

$$\varphi(t) = C \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right). \quad (3.12)$$

Уравнение (3.11) представляет обобщение уравнения Шредингера на случай частицы, движущейся в произвольном потенциальном поле, не зависящим от времени. При этом (3.11) определяет зависимость волновой функции только от координат.

Уравнение (3.11) называется уравнением Шредингера для стационарных состояний: плотность вероятности измерения координат частицы, находящейся в состоянии  $\psi(x, t) = \psi(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right)$ , от времени не зависит

$$|\psi(x, t)|^2 = |\psi(x, 0)|^2. \quad (3.13)$$

Вероятности измерения других физических величин в состоянии  $\psi(x, t)$  также не зависят от времени.



## Энергетические уровни и плотность состояний в одномерном случае

Металлическое состояние вещества занимает особое положение в физике твердого тела, обнаруживая ряд свойств, отсутствующих у других состояний твердых тел. Необходимость объяснения подобных свойств металлического состояния стимулировала создание современной теории твердого тела. Кроме того, для объяснения свойств неметаллов необходимо понять свойства металлов: лишь объяснив, почему медь является таким хорошим проводником, мы узнаем, почему им не является обычная соль.

Простейшей моделью металла явилась модель свободных электронов (Друде, 1900 г.). В этой модели были сделаны следующие предположения: считалось, что все валентные электроны являются свободными, так что модель пренебрегала и взаимодействием электронов с атомами решетки, и их взаимодействием друг с другом. В такой модели кристалл рассматривался как совокупность точечных периодически расположенных ионов, плавающих в однородном (отрицательно заряженном) газе. Однако предсказания этой теории относительно температурной зависимости электропроводности и вклада электронов проводимости в теплоемкость металла противоречили опытным данным. Лишь с открытием законов квантовой статистики (1927 г.) электронная теория металлов получила дальнейшее развитие. Согласно законам квантовой механики, для совокупности электронов должен выполняться принцип Паули, согласно которому в каждом энергетическом состоянии не может находиться более двух электронов (с противоположными спинами). Газ свободных электронов, подчиняющийся принципу Паули, часто называют свободным электронным газом Ферми (СЭГФ).

Рассмотрим квантовую теорию свободной частицы в одномерном пространстве. Пусть электрон массы  $m$  движется по отрезку длины  $L$ . Физически это эквивалентно случаю, когда на концах этого отрезка находятся бесконечно высокие потенциальные барьеры. Пусть состояние электрона на прямой описывается волновой функцией  $\psi(x)$ . Эта функция может быть найдена решением уравнения Шредингера, имеющем для одномерного случая вид

$$H\psi(x) = E\psi(x), \quad (3.14)$$

где гамильтониан  $H$  является оператором кинетической энергии электрона,

$H = \frac{p^2}{2m}$ ;  $p$  – импульс электрона, оператор которого имеет вид  $-i\hbar \frac{d}{dx}$ ;  
 $E$  – энергия электрона.

С учетом вида оператора Гамильтона уравнение Шредингера примет вид

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \quad (3.15)$$

Для решения этого уравнения, как и любого дифференциального уравнения, необходимо ввести граничные условия. Вообще говоря, они могут быть введены различными способами, приводящими в конечном счете к сходному виду волновых функций.

Один из способов опирается на введенное выше условие, что на концах отрезка находятся бесконечно высокие барьеры.

Поскольку волновая функция  $\psi(x)$  описывает плотность вероятности нахождения электрона в окрестности  $x$ , а электрон в точках с бесконечными потенциалами находиться не может, то

$$\psi(0) = \psi(L) = 0. \quad (3.16)$$

Уравнению Шредингера (3.15) с граничными условиями (3.16) отвечает набор функций типа стоячих волн:

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{2\pi}{\lambda_n} x, \quad (3.17)$$

где  $\lambda_n$  – длина волны такова, что на отрезке  $L$  укладывается целое число  $n$  полуволн. Иными словами,

$$\frac{1}{2} \lambda_n n = L, \quad \lambda_n = \frac{2L}{n}. \quad (3.18)$$

Тогда

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{\pi n}{L} x. \quad (3.19)$$

Подставим (3.19) в уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ -A \left( \frac{\pi n}{L} \right)^2 \sin \frac{\pi n}{L} x \right] = E_n A \sin \frac{\pi n}{L} x. \quad (3.20)$$

Отсюда следует

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(\pi n)^2}{L^2}. \quad (3.21)$$

Энергия является квадратичной функцией квантового числа  $n$ , т.е. имеет не произвольные, а строго определенные квантованные значения, называемые собственными значениями энергии. Итак, уравнению Шредингера (3.15) и граничным условиям (3.16) отвечает набор волновых функций типа (3.17) или (3.19), причем каждому из них отвечает свое значение энергии (3.21). По этой причине уравнение Шредингера удобнее записывать в виде

$$\hat{H} \varphi_n = E_n \varphi_n. \quad (3.22)$$

### Энергия Ферми и функция Ферми-Дирака

Пусть на рассматриваемой прямой находятся  $N$  электронов. В одном состоянии, согласно принципу Паули, не может быть более двух электронов с противоположными спинами, т.е. каждая волновая функция  $\psi_n(x)$  описывает не более двух электронов.

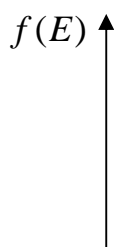
Поскольку  $E_n \sim n^2$ , то очевидно, что наименьшей энергии системы должно соответствовать постепенное заполнение всех энергетических состояний от характеризующегося наименьшим, равным 1 значения  $n$  (в этом случае длина полуволны равна  $L$ ) до состояния с максимально возможным  $n$ , равным  $N/2$  (для простоты будем считать  $N$  четным числом). Энергия электрона, находящегося в состоянии с наибольшим  $n$ , имеет вид

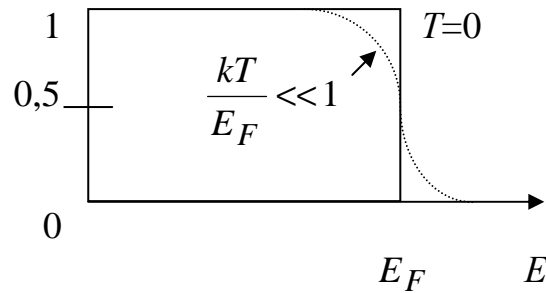
$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \left( \frac{N}{2} \right)^2. \quad (3.23)$$

Электроны в этом состоянии называют фермиевскими. Их состояние обозначают индексом  $n_F$ , волновую функцию –  $\psi_{n_F}(x)$ , энергию –  $E_F$ .

Итак, энергия Ферми – энергия электрона, находящегося в наивысшем состоянии, если, конечно, вся система не возбуждена и все низшие состояния заняты. Соответствующая условию минимальности энергии системы функция распределения электронов по состояниям  $f(E)$  имеет вид, показанный на рис. 3.1, и описывается формулой:

$$f(E) = \begin{cases} 1, & E < E_F, \\ 0, & E > E_F. \end{cases} \quad (3.24)$$





**Рис. 3.1. Функция Ферми-Дирака для  $T=0$  и для некоторой достаточно низкой температуры**

Эту разрывную функцию называют фермиевской ступенькой. Проведенное рассмотрение относится к основному невозмущенному состоянию электронного газа, соответствующему 0 К.

При повышении температуры часть электронов будет возбуждаться, в связи с чем некоторые электроны из области  $E < E_F$  перейдут в область  $E > E_F$ . Характер распределения электронов по состояниям в этом случае описывается функцией распределения Ферми-Дирака, которая имеет вид

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (3.25)$$

где  $\mu$  – химический потенциал, величина которого численно равна энергии  $E$ , при которой  $f(E) = 1/2$ . При этом 0 К соответствует условию  $\mu = E_F$ , а повышение температуры приводит к медленному убыванию  $\mu$ . Из (3.25) следует, что при повышении температуры граница между занятыми и незанятыми состояниями размывается. Степень этого размывания пропорциональна  $kT$ .

### Свободный электронный газ в трехмерном случае

Уравнение Шредингера для свободной частицы, находящейся в трехмерном ящике (кубе с ребрами длиной  $L$ ) с бесконечно высокими барьерами на его стенках, имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (3.26)$$

где  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$  – операторы импульса. Граничные условия для этого случая удобно записать для каждой из осей  $x, y, z$  в виде

$$\Psi_{\alpha}\left(-\frac{L}{2}\right) = \Psi_{\alpha}\left(\frac{L}{2}\right) = 0, \quad (3.27)$$

где индекс  $\alpha$  обозначает  $x, y, z$ .

Обобщая волновую функцию (3.19), удовлетворяющую уравнению (3.14) и граничным условиям (3.18) на трехмерный случай, получим

$$\psi(r) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right). \quad (3.28)$$

Однако, при рассмотрении кристаллов, чаще вместо указанных граничных условий вводят периодические граничные условия, записываемые в виде

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L). \quad (3.29)$$

Можно убедиться, что при таких граничных условиях волновую функцию  $\psi(\vec{r})$  удобно выбрать в виде

$$\psi(\vec{r}) = A \exp(i\vec{k}\vec{r}), \quad (3.30)$$

где вводится некоторый вектор  $\vec{k}$ , определенный, как следует из его размерности, в обратном пространстве.

Дифференцирование волновой функции дает

$$\frac{d\psi}{dx} = ik_x A \exp i(k_x x + k_y y + k_z z) = ik_x \psi, \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -k_x^2 \psi. \quad (3.31)$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial\psi}{\partial z^2} = -(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)\psi = -k^2\psi. \quad (3.32)$$

где  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ .

Подставляя этот результат в левую часть уравнения (3.26) получаем

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad (3.33)$$

или

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (3.34)$$

Из сравнения выражения (3.34) с выражением для кинетической энергии свободной частицы массы  $m$ , обладающей импульсом  $p$ , видно, что введенный выше вектор  $\vec{k}$  связан с импульсом частицы  $\vec{p}$  соотношением

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}. \quad (3.35)$$

Используя выражение для длины электронной волны  $\lambda = h / p$ , получаем

$$|\vec{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.36)$$

Таким образом, модуль волнового вектора дает число длин волн  $\lambda$ , укладывающихся на отрезке, длина которого равна  $2\pi$ . В соответствии с этим величину  $k$  назвали волновым числом, а вектор  $\vec{k}$  – волновым вектором.

Выражение (3.30) описывает бегущую волну, что особенно хорошо видно, если (3.30) дополнить зависящим от времени множителем  $\exp(i\omega t)$ . Поскольку амплитуда  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  не зависит от  $\vec{r}$ , описываемая этой функцией бегущая волна является плоской. Подставляя (3.30) в выражение для граничных условий (3.29) получим

$$\begin{aligned} A \exp[i(k_x x + k_x L + k_y y + k_z z)] &= A \exp[i(k_x x + k_y y + k_y L + k_z z)] = \\ &= A \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z + k_z L)] = A \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] \end{aligned} \quad (3.37)$$

откуда вытекает

$$\exp(ik_x L) = \exp(ik_y L) = \exp(ik_z L) = 1. \quad (3.38)$$

Этим условиям соответствуют выражения для компонент волнового вектора  $k_x, k_y, k_z$ :

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad (3.39)$$

где  $n_x, n_y, n_z$  – целые числа.

### Характеристики фермиевских электронов

Сначала найдем энергию Ферми  $E_F$ . Для этого определим число квантовых состояний (фазовых ячеек)  $dz$  для свободных электронов с энергиями в интервале  $(E, E + dE)$ . Связь между энергией и импульсом электрона  $E = p^2 / 2m$ . Отсюда  $p = \sqrt{2mE}$  и  $dp = \sqrt{\frac{m}{2E}} dE$ . Поэтому  $dz$  в расчете на единицу объема электронного газа, примет вид

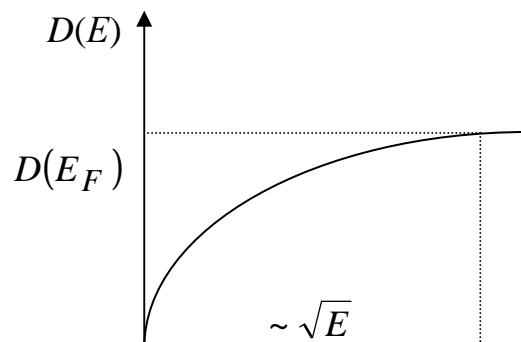
$$dz = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} 2mE \sqrt{\frac{m}{2E}} dE = \frac{2\pi}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE = \alpha \sqrt{E} dE, \quad (3.40)$$

где введено обозначение  $\alpha = \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}$ .

Чтобы определить число свободных электронов  $dn$  в интервале энергий  $(E, E+dE)$ , надо умножить соответствующее число  $dz$  фазовых ячеек на среднее число электронов в одной ячейке, т.е. на функцию распределения  $f$ :  $dn = 2fdz$ . Число 2 замещает для электронов множитель  $(2J+1)$ , определяющий число спиновых состояний. В нашем случае ( $T=0$ ) свободные электроны заполняют полностью ( $f=1$ ) все квантовые состояния с энергиями  $E \leq E_F$ , и мы имеем

$$dn = 2\alpha \sqrt{E} dE. \quad (3.41)$$

Для числа состояний на единичный энергетический интервал для единичного объема кристалла  $D(E)$ , называемого плотностью электронных состояний, получим выражение  $D(E) \equiv \frac{dn}{dE} = 2\alpha \sqrt{E}$ . Вид функции  $D(E)$  для свободных электронов показан на рис. 3.2.



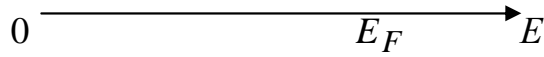


Рис. 3.2. Плотность состояний  $D(E)$  как функция энергии  $E$  для газа свободных электронов

Площадь под кривой, в пределах от 0 до  $E_F$ , при  $T = 0$  К дает полную концентрацию  $n$  свободных электронов:

$$n = \int_0^{E_F} D(E)dE = \int_0^{E_F} 2\alpha\sqrt{E}dE = \frac{4}{3}\alpha E_F^{\frac{3}{2}}. \quad (3.42)$$

Отсюда находим  $E_F$  – максимальное значение энергии свободных электронов при  $T = 0$ . Эта величина и есть энергия или уровень Ферми:

$$E_F = \frac{(2\pi\hbar)^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \approx \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} n^{\frac{2}{3}}. \quad (3.43)$$

Средняя энергия всех электронов, т.е. энергия системы в основном состоянии, равна:

$$E_{\text{эл}} = \int_0^{E_F} E dn = \int_0^{E_F} E 2\alpha\sqrt{E}dE = 2\alpha \frac{2}{5} E_F^{\frac{5}{2}}. \quad (3.44)$$

Тогда средняя энергия одного электрона с учетом выражения для  $n$  равна:

$$\langle E \rangle = \frac{E_{\text{эл}}}{n} = \frac{E_F^{\frac{5}{2}}}{5} \frac{3}{7 E_F^{\frac{3}{2}}} = \frac{3}{5} E_F. \quad (3.45)$$

Величину энергии Ферми легко оценить. В обычных металлах электронная плотность  $n \sim 10^{23}$  см<sup>-3</sup> и  $E_F$  оказывается порядка нескольких электрон-вольт

$$E_F = 5 \text{ эВ}, \quad \langle E \rangle = 3 \text{ эВ}.$$

Температура  $T_0$ , соответствующая энергии Ферми, называется температурой вырождения:



$$k_B T_0 = E_F, \quad T_0 = \frac{\pi^2 \hbar^3}{2mk_B} n^{\frac{2}{3}}. \quad (3.46)$$

При температуре много меньше температуры вырождения, система является квантовой, в другом предельном случае она чисто классическая.

Оценим количественно температуру вырождения для электронов с плотностью порядка  $10^{23} \text{ см}^{-3}$ :

$$T_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk_B} n^{\frac{2}{3}} = 10^5 \text{ К}. \quad (3.47)$$

Из этой оценки следует, что при всех температурах пока тело остается твердым, его электронный спектр носит квантовый характер. Другими словами, электроны в металле всегда являются вырожденной системой. Другие примеры вырожденных ферми-газов: электроны внутри «белых карликов», ядерная материя – нейтроны и протоны в ядрах.

Из сказанного ясно, что в физике металлов важнейшую роль играют электроны, энергия которых близка к энергии Ферми. Эти электроны располагаются вблизи поверхности Ферми – поверхности  $E = E_F$  в  $k$  или ( $p$ ) пространстве. Поверхность Ферми сохраняет периодичность волнового числа (или квазиимпульса) и состоит из повторяющихся геометрических фигур, которые могут иметь самые разные формы. Большая или меньшая сложность поверхности Ферми зависит от симметрии кристаллической решетки и от плотности электронов.

### 3.2. Основы теории энергетических зон кристаллов.

#### Волны Блоха

Следующий шаг в развитии электронной теории должен состоять в учете силового поля, в котором движутся электроны проводимости, а также в учете их взаимодействия друг с другом. Для упрощения полагают, что вместо изучения движения всех электронов можно рассматривать движение одного любого электрона, который движется в поле периодически расположенных зарядов. Такой подход называют одноэлектронным. Будем считать справедливым адиабатическое приближение, согласно которому координаты ядер можно считать фиксированными, поскольку массивные ядра движутся несравненно медленнее, чем электроны.

Исследуем движение обобществленных электронов в кристалле более внимательно. Энергетические уровни электронов определяются из уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (3.48)$$

где  $\psi(\vec{r})$  – волновая функция электрона;  $V(\vec{r})$  – его потенциальная энергия в электрическом поле решетки, а  $E$  – его полная энергия. Потенциальная энергия представляет собой периодическую функцию координат, поскольку

$$V(\vec{r} + \vec{a}) = V(\vec{r}), \quad (3.49)$$

где  $\vec{a}$  – любой целочисленный вектор трансляции.

Введем новую систему координат, смещенную относительно старой на  $-\vec{a}$ . Векторы  $\vec{\rho}$  (с проекциями  $\xi, \eta, \zeta$ ) в новой системе координат получаются из старых векторов  $\vec{r}$  с помощью простой формулы

$$\vec{\rho} = \vec{r} + \vec{a}. \quad (3.50)$$

Волновая функция электрона в новой системе координат может быть получена с помощью уравнения Шредингера, записанного в этой системе координат

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{\rho}) + V(\vec{\rho})\psi(\vec{\rho}) = E\psi(\vec{\rho}). \quad (3.51)$$

Видно, что уравнения (3.46) и (3.49) не отличаются одно от другого, поскольку

$$\nabla^2 = \Delta_r = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} = \Delta_\rho, \quad (3.52)$$

$$V(\vec{\rho}) = V(\vec{r} + \vec{a}) = V(\vec{r}). \quad (3.53)$$

Это означает, что их решения можно выбрать так, чтобы они отличались только числовым множителем. Обозначим его  $c_a$ . Следовательно, имеем

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}) = c_a \psi(\vec{r}). \quad (3.54)$$

Общий вид функции, удовлетворяющий (3.54), имеет вид

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}), \quad (3.55)$$

где  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  – периодическая (с периодом решетки) функция  $\vec{r}$ .

Функции (3.55) носят название функций Блоха. Экспоненциальный множитель функции Блоха соответствует обычной плоской волне. Эта волна модулирована периодической функцией  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ , которая зависит от структуры кристаллической решетки, от параметра  $\vec{k}$  и от некоторых других параметров (например, от поляризации волны). Появление этой функции является вполне естественным, так как электроны кристалла распространяются не в однородной среде, а в среде с периодически изменяющейся потенциальной энергией.

### Стационарные состояния электрона в кристалле в приближении сильной связи

Рассмотрим спектр электронных состояний в кристалле. Каждый электрон благодаря способности к «туннельным переходам» от атома к атому принадлежит не отдельному атому, а кристаллу в целом. Для простоты рассмотрим одномерную бесконечную цепочку, составленную из одинаковых атомов с одинаковым расстоянием,  $a$  между ними, причем реальная периодическая «цепочка» потенциальных ям ионов заменяется, цепочкой прямоугольных потенциальных ям, расположенных друг от друга на таком же расстоянии,  $a$ , как и ионы в кристалле.

Когда атомы находятся далеко друг от друга, волновые функции их валентных электронов точно такие же, как у изолированных атомов. Обозначим эти волновые функции через  $\psi_n$  (например, для натрия это электрон в  $3s$  состоянии). По мере сближения атомов можно ожидать, что на каком-то расстоянии электрон с одного атома из состояния  $\psi_n$  может перескочить на соседний с состоянием  $\psi_{n-1}$  либо с состоянием  $\psi_{n+1}$ . Такое описание предполагает, что волновую функцию электрона  $\psi$  можно с хорошей точностью записать в виде линейной комбинации состояний  $\psi_n$   $N$  атомов цепочки, т.е.

$$\psi = \sum_{n=1}^N C_n(t) \psi_n. \quad (3.56)$$

Уравнение для коэффициентов  $C_n$  имеет вид

$$i\hbar \frac{dC_n}{dt} = \sum_m E_{mn} C_m, \quad (3.57)$$

где коэффициент  $|C_n(t)|^2$  – определяет вероятность нахождения электрона в состоянии  $\psi_n$  в момент времени  $t$ ; коэффициент  $E_{mn}$  – матричные элементы оператора  $H$ .

Если считать, что электрон достаточно сильно локализован, то существенен лишь его перескок в соседние потенциальные ямы:

$$i\hbar \frac{dC_n}{dt} = E_0 C_n(t) - A C_{n+1}(t) - A C_{n-1}(t). \quad (3.58)$$

Здесь учтено, что  $E_{nn} = E_0$ , т.к. при полной локализации электрона в  $n$ -м атоме его энергия есть энергия основного состояния, а коэффициент  $A$  – есть добавка к энергии электрона, возникающая из-за возможности его пребывания в соседних атомах. Всего таких уравнений должно быть  $N$  – для всех валентных электронов решетки. В стационарном состоянии электрона временная зависимость имеет вид  $\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$ , пространственную же часть будем искать в виде плоской волны

$$C_n(t) = C_0 \exp\left(-ikx_n - \frac{iEt}{\hbar}\right). \quad (3.59)$$

При подстановке в уравнение (3.45) получаем

$$i\hbar \left(-\frac{iE}{\hbar}\right) C_n = E_0 C_n - A C_{n-1} - A C_{n+1} \quad (3.60)$$

или, так как  $x_n = na$ ,

$$E = E_0 - A \exp(ika) - A \exp(-ika) = E_0 - 2A \cos ka. \quad (3.61)$$

Это соотношение показывает, что при любом выборе  $k$  имеется решение с определенной энергией, но, в отличие от дискретных уровней у атома, в кристалле возможна целая полоса разрешенных значений, и ширина этой зоны зависит от степени перекрытия волновых функций валентных электронов соседних атомов (степени делокализации электрона).

**Следует отметить, что сами вероятности переходов**

$$|C_n|^2 = |C_0|^2 = \text{const} \quad (3.62)$$

не зависят ни от положения  $n$ -го атома, ни от времени. Тем самым электрон в кристалле нигде не локализован и с равной вероятностью может быть обнаружен у любого атома. Полученный результат вполне объясним с квантовой точки зрения. Поскольку амплитуда вероятности вида (3.59) напоминает плоскую волну де-Бройля, вследствие соотношения неопределенностей при фиксированном значении «волнового» вектора  $\vec{k}$  радиус-вектор  $\vec{r}_i$  электрона совершенно не определен.

Полученный результат обобщается на случай трехмерной решетки. При учете перескока электронов только к ближайшим соседним ионам закон дисперсии будет иметь вид

$$E = E_0 - 2A \cos k_x a_x - 2A \cos k_y a_y - 2A \cos k_z a_z. \quad (3.63)$$

В области малых значений  $ka$  (область длинных волн, электронов малой энергии) закон дисперсии  $E = f(k)$  остается квадратичным, как и в модели свободных электронов. Действительно, при  $ka \ll 1$ ,  $\cos ka \approx 1 - \frac{k^2 a^2}{2}$  откуда  $E \approx Ak^2 a^2$ . Однако по мере увеличения волнового вектора закон дисперсии изменяется, и это приводит к существенному изменению динамики электронов в решетке.

### Закон дисперсии. Почти свободные электроны в кристалле

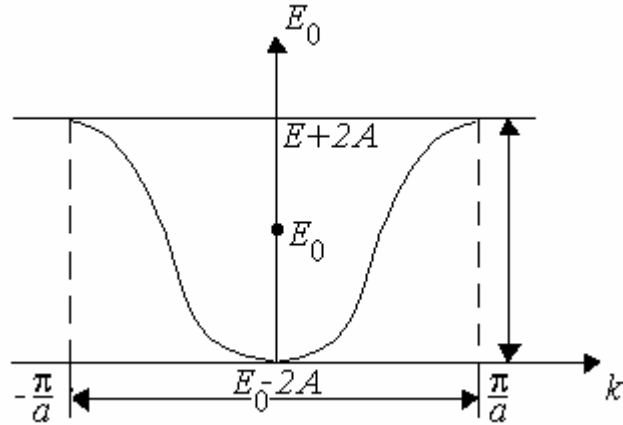
Рассмотрим закон дисперсии (3.61). Он отличается от закона дисперсии для упругих колебаний в решетке кристалла, но при этом обладает рядом общих с ним черт. Выясним, прежде всего, смысл параметра  $k$ . Заметим, что при замене

$$k \rightarrow k' = k + \frac{2\pi}{a} n,$$

где  $n$  – целое число, закон дисперсии  $E(k) = E(k')$  и амплитуды вероятности  $C_n$  не меняются. Тем самым вместо рассмотрения всех возможных значений  $-\infty < k < \infty$  параметра  $k$  можно ограничиться интервалом

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a},$$

называемым основной зоной Бриллюэна (рис. 3.3).



Зона Бриллюэна

Рис. 3.3. График функции  $E = f(k)$  для первой энергетической зоны кристалла (основной зоны Бриллюэна)

Очевидно, что допустимые значения энергии стационарных состояний ограничены полосой:

$$E_0 - 2A \leq E \leq E_0 + 2A. \quad (3.64)$$

Таким образом, дискретные уровни энергии  $E_0$  в атоме превратились в полосы или зоны разрешенных энергий шириной  $4A$  вокруг значений  $E_0$ . Между ними расположены зоны запрещенных энергий, так что электрон не может в стационарном состоянии обладать энергией вне зоны вида (3.64).

При изучении кристаллов принято накладывать периодические граничные условия  $C_i = C_{i+N}$ , где  $N$  полное число атомов в цепочке. Из них следует, что

$$\exp(ikx_i) = \exp(ikx_{i+N}) = \exp(ik(x_i + Na)), \quad (3.65)$$

после сокращения на общий множитель:  $\exp(ikaN) = 1$ . Последнее условие удовлетворяется, если

$$kaN = 2\pi m, \quad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \frac{N}{2},$$

так, что параметр  $k$  принимает дискретный ряд значений

$$k = \frac{2\pi}{Na} m \approx \frac{2\pi}{L} m, \quad (3.66)$$

где  $L = a(N - 1) \approx aN$  – длина цепочки атомов. Учитывая, что  $N \approx 10^{27}$ , уровни энергий в пределах разрешенных зон расположены хотя и дискретно,

но почти непрерывно, так как расстояние между соседними уровнями  $\Delta E \approx 10^{-15}$  эВ. По этой причине во многих случаях дискретностью параметра  $k$  и тем самым дискретностью уровней энергии в разрешенной зоне можно пренебречь.

В трехмерном случае каждая из компонент вектора  $\vec{k}$  принимает значения в своей зоне Бриллюэна:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a}; \quad -\frac{\pi}{b} \leq k_y \leq \frac{\pi}{b}; \quad -\frac{\pi}{c} \leq k_z \leq \frac{\pi}{c}, \quad (3.67)$$

где  $k_x = \frac{2\pi}{L_x} m_1$ ;  $k_y = \frac{2\pi}{L_y} m_2$ ;  $k_z = \frac{2\pi}{L_z} m_3$ , а числа  $m_i$  пробегает значения  $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm N_i/2$ , где размеры кристалла  $L_x \approx N_1 a, L_y \approx N_2 b, L_z \approx N_3 c$  и  $N_1, N_2, N_3 = N$ .

Заметим, что в отличие от волнового вектора волны де Бройля в вакууме вектор  $\vec{k}$  в кристалле определен неоднозначно  $k' = \vec{k} + 2\pi\vec{G}$ , где  $\vec{G}$  – вектор обратной решетки. Поэтому его называют квазиволновым вектором.

Таким образом, при объединении  $N$  атомов в цепочку кристалла уровни энергии атома, которые были сильно вырождены, расщепляются в зоны разрешенных энергий, каждая из которых содержит по  $N$  уровней. В соответствии с принципом Паули на каждом из них может разместиться по два электрона с противоположными спинами, так что максимальная емкость одной энергетической зоны равна  $2N$ .

Условием применимости приведенного рассмотрения является требование, чтобы ширина разрешенных энергетических зон была мала в сравнении с расстояниями между уровнями энергии в атоме. Точнее,

$$2(|A_1| + |A_2|) \ll E_{01} - E_{02}. \quad (3.68)$$

Такое приближение называется приближением сильной связи. В этом приближении полный энергетический спектр электрона в кристалле имеет характер сравнительно узких полос разрешенных энергий, разделенных широкими полосами запрещенных энергий. На опыте это приближение справедливо для относительно глубоких атомных уровней, когда волновые функции электрона в соседних атомах перекрываются мало.

У внешних электронов атомов приведенное условие (3.68), как правило, нарушается вследствие сильного перекрывания волновых функций электрона в соседних атомах. В результате ширина разрешенных зон

увеличивается вплоть до того, что некоторые энергетические зоны смыкаются и даже перекрываются. В этом случае более полезно приближение почти свободных электронов. В нем первоначально влиянием кристаллической решетки вообще пренебрегают. На следующем этапе рассматривается прохождение волн де Бройля через решетку кристалла, играющую роль дифракционной решетки, в узлах которой локализованы атомы. Таким образом, в приближении сильной связи главная проблема состояла в объяснение того, почему электроны способны двигаться по всему кристаллу при наличии достаточно узких разрешенных энергетических зон, в то время как им было бы предпочтительнее находиться у «своих» атомов. Наоборот, в приближении почти свободных электронов главная проблема – понять, почему решетка, вместо того чтобы «тормозить» движение электронов с любой энергией, при некоторых значениях не оказывает на них никакого влияния, а при некоторых – вообще не позволяет электронам двигаться.

### **Брэгговские отражения на границах зоны Бриллюэна**

Переходы между запрещенными и разрешенными зонами происходят на границах зон Бриллюэна, т.е. при волновом числе, соответствующем границе зон Бриллюэна, волны перестают распространяться в кристалле. Аналогичная ситуация имеет место при отражении рентгеновских лучей. Известно, что электромагнитные волны плохо проходят через кристалл (отражаются от него) при выполнении условия Брэгга-Вульфа

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3.69)$$

В одномерном случае каждая кристаллическая плоскость изображается точкой и распространяющаяся вдоль линии точек волна движется вдоль этой линии, так что  $\theta = \pi/2$ . Заменяя  $d$  на  $a$  и  $\lambda$  на  $2\pi/k$ , найдем, что отражение волн наступает при

$$k = \frac{\pi}{a} n, \quad p = \frac{\pi\hbar}{a} n, \quad (3.70)$$

т.е. как раз на границах зон Бриллюэна.

Полученные соотношения справедливы не только для электромагнитных волн, но и для любых волн. В самом деле, из (3.70) следует, что  $a = n\lambda/2$ . Разность хода между волнами, отраженными от соседних кристаллических плоскостей, равна  $2a = n\lambda$ . Иначе говоря, все отраженные волны находятся в фазе и усиливают друг друга. Ясно, что это



условие является вполне общим и не предполагает, что рассматриваемая волна является именно электромагнитной. При сильном отражении волна не может распространяться в кристалле, что характерно для запрещенной зоны. Каждая запрещенная зона соответствует некоторому диапазону изменения энергии и одному – брэгговскому – значению импульса.

Полное отражение волны означает, что вместо бегущих волн вида  $\exp(ikx)$  стационарным состояниям электрона при значениях  $k = \pm \frac{\pi}{a}n$  отвечают стоячие волны. Падающая и отраженная волна может складываться двумя способами, образуя симметричную и антисимметричную комбинации ( $n = 1$ ):

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) + \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) = 2\cos\frac{\pi}{a}x, \\ \psi_2(x) &= \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) - \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) = 2i\sin\frac{\pi}{a}x.\end{aligned}\tag{3.71}$$

Волновым функциям  $\psi_1$  и  $\psi_2$  соответствуют разные значения энергии, причем  $E_1 < E_2$ . Разность значений энергии  $E_2 - E_1 = \Delta E$  соответствует щели в энергетическом спектре или полосе (зоне) запрещенных энергий (рис. 3.4). Аналогичные щели в энергетическом спектре возникают и при значениях  $k = n\frac{\pi}{a}$ ,  $n > 1$ . Известно, что стоячая волна типа  $\psi_1(x)$  отвечает условию отражения от абсолютно «мягкой» стенки, а волна  $\psi_2(x)$  – от абсолютно «жесткой» стенки. В промежуточном случае мы имеем дело с отражением от потенциального «барьера» конечной высоты  $U_0 = \Delta E$ .

Таким образом, структуры энергетического спектра электрона в кристалле в приближении сильной связи и в приближении почти свободных электронов качественно совпадают. Различие состоит только в том, что в первом случае возникают узкие разрешенные зоны и широкие запрещенные зоны. Во втором случае наоборот, получаются широкие разрешенные зоны и узкие зоны запрещенных энергий. В реальных кристаллах наблюдаются как эти предельные случаи, так и промежуточные варианты. Однако во всех случаях энергетический спектр электронов в кристалле имеет зонную структуру, причем в пределах каждой зоны энергия меняется почти непрерывно. Вместо классического случая, в котором электроны либо принадлежат отдельным атомам, либо движутся свободно до первого столкновения с атомным остовом, квантовая динамика приводит к качественно иному результату. В случае с идеальной решеткой каждый

электрон способен двигаться свободно, не меняя энергию, если только эта энергия принадлежит определенной разрешенной зоне.

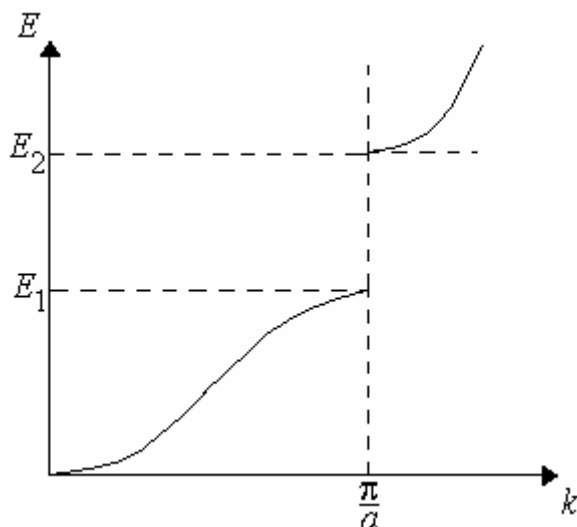


Рис. 3.4. Разрыв энергии электрона при  $k = \pi/a$

### Динамика электронов в кристалле

Энергия и импульс электрона в кристалле связаны между собой сложным законом дисперсии, а не привычным соотношением  $E = \frac{p^2}{2m}$ , характерным для классической физики. Для электронов в вакууме второй закон Ньютона можно записать

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{F}{m}, \quad (3.72)$$

где  $F$  – сила, действующая на электрон, рассматриваемый как материальная точка,  $m$  – его масса,  $\nu$  – скорость. Найдем аналогичное соотношение для валентного электрона, принадлежащего к не полностью заполненной энергетической зоне кристалла. Элементарная работа перемещения электрона, совершаемая внешней силой  $F$ , будет

$$dE = F\nu dt. \quad (3.73)$$

Вследствие дифракции электронов в кристаллической решетке следует учитывать волновые свойства электрона. В таком случае необходимо рассматривать скорость волнового пакета, составленного из блоховских функций, определяемую выражением

$$v = \frac{d\omega}{dk}. \quad (3.74)$$

Для электронов в вакууме групповая скорость равна обычной скорости частицы. По формуле Планка энергия пропорциональна угловой частоте

$$E = \hbar\omega. \quad (3.75)$$

Подставляя (3.75) в (3.74) получим

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}, \quad (3.76)$$

отсюда

$$dE = \hbar v dk.$$

Из (3.73) и (3.76) получаем

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}. \quad (3.77)$$

Дифференцируя обе части (3.74) по  $t$ , устанавливаем искомую связь

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} F. \quad (3.78)$$

Сравнение (3.78) и (3.72) показывает, что электрон в кристалле можно рассматривать как свободный, если ему приписать эффективную массу  $m^*$ , определяемую формулой

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}. \quad (3.79)$$

Эффективная масса, в отличие от обычной массы, не определяет ни инерционных, ни гравитационных свойств частицы. Она является лишь коэффициентом в уравнении движения и отражает меру взаимодействия электронов с кристаллической решеткой.

Введение эффективной массы дает возможность, учитывая сложный характер взаимодействия электрона с кристаллической решеткой при его движении под действием силы внешнего электрического поля, пользоваться привычными формулами, определяющими его движение.

Наиболее характерной особенностью эффективной массы электронов в кристалле является то, что ее величина зависит от направления движения электрона и от его состояния (положения в энергетической зоне). Зависимость эффективной массы от направления движения электрона объясняется анизотропией кристалла: при движении электрона силы взаимодействия его с кристаллической решеткой различны в различных кристаллографических направлениях.

Эффективная масса может быть как больше, так и меньше обычной массы электрона. Более того,  $m^*$  может быть и отрицательной величиной. Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим следующий пример. Пусть зависимость  $E(k)$  в одной из зон имеет вид показанный на рис. 3.5а.

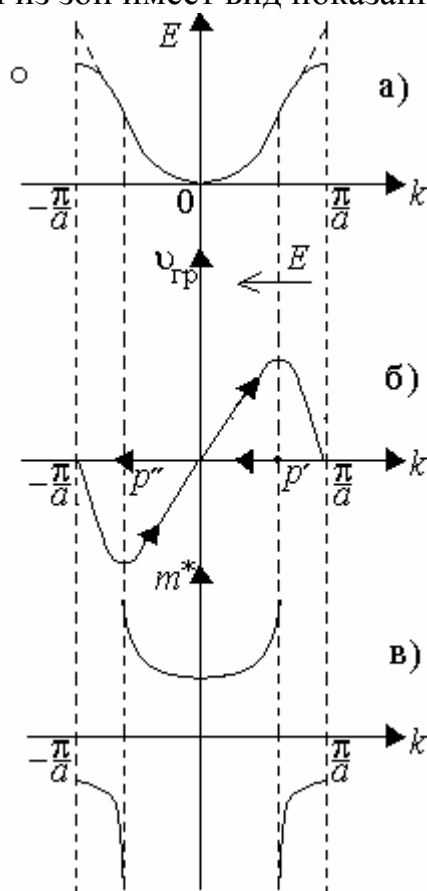


Рис. 3.5. Зависимость от волнового числа: а) энергии, б) скорости, в) эффективной массы электрона

Дифференцируя по  $k$ , находим зависимости

$$v_{gp}(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad \text{и} \quad m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1}, \quad (3.80)$$

изображенные на рис. 3.5б,в. Видно, что эффективная масса электронов, располагающихся у дна зоны, положительна и близка к массе свободного электрона. В середине зоны, там, где наблюдается перегиб кривой  $E(k)$ , эффективная масса становится неопределенной. У потолка зоны электроны обладают отрицательной эффективной массой. Отрицательная эффективная масса означает, что ускорение электрона направлено против действия внешней силы, это видно на рис. 3.5б. При  $k$ , близких к границе зоны Бриллюэна, несмотря на увеличение  $k$ , скорость электрона уменьшается. Данный результат является следствием брэгговского отражения. В точках  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  электрон описывается уже не бегущей, а стоячей волной и  $v_{гр} = 0$ .

Заряженные частицы с отрицательной эффективной массой в электромагнитных полях двигаются, как квазичастицы с зарядами противоположного знака. Такие квазичастицы получили название дырок.

Таким образом, необычные свойства валентных электронов кристалла, обусловленные появлением у них эффективных масс и возможностью изменения знака массы, позволяют рассматривать эти электроны не как обычные свободные частицы, а как квазичастицы, свойства которых значительно отличаются от свойств свободных электронов. К квазичастицам относят также квантовые термические возбуждения атомной и магнитной (спиновой) структуры кристалла: фононы, магноны и др.

### 3.3. Приложения зонной теории.

#### Классификация твердых тел по типу энергетического спектра

Рассмотрим, как изменятся состояния электронов при сближении атомов на примере атомов натрия. Пусть  $N$  атомов Na расположены в виде пространственной решетки на больших расстояниях  $r$  друг от друга и взаимодействием между ними можно пренебречь. Каждый такой атом можно рассматривать как свободный (рис. 3.6). Электроны, находясь в потенциальной яме, образованной кулоновским полем ядра. На уровне  $1s$  и  $2s$  располагается по два электрона, на уровне  $2p$  – шесть электронов, на уровне  $3s$  – один электрон. Уровни, лежащие выше уровня  $3s$  – свободные. Атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами ширины  $r$  и высотой, различной для электронов, находящихся на разных уровнях.

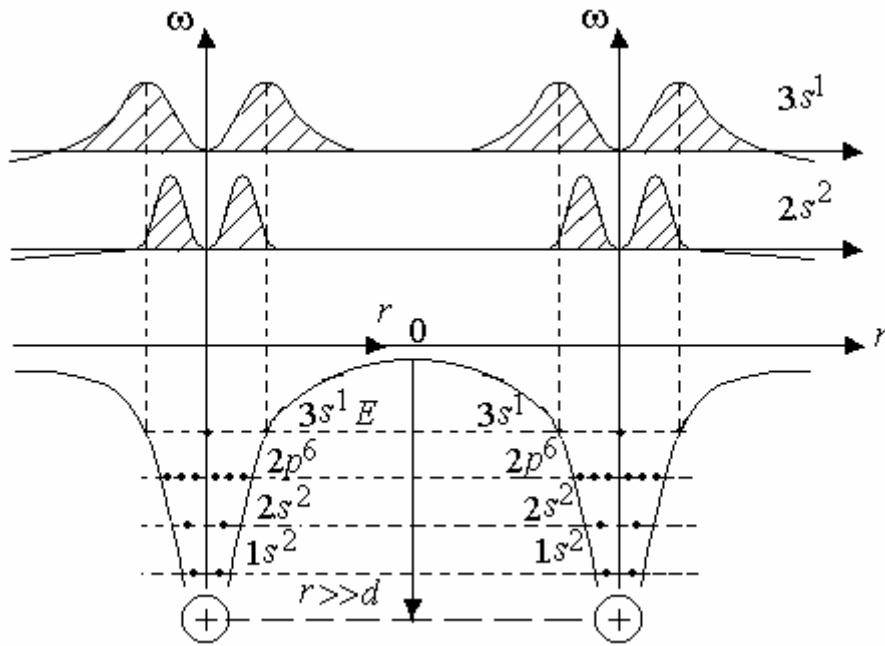


Рис. 3.6. Энергетическая схема двух изолированных атомов натрия

Потенциальный барьер препятствует свободному переходу электронов от одного атома к другому. В верхней части рис. 3.6 показана картина распределения вероятностей  $\omega$  обнаружения электронов  $3s$  и  $2s$  на расстоянии  $r$  от ядра.

Пусть решетка Na медленно сжимается. При этом взаимодействие между атомами начинает расти и на расстояниях  $r$ , равных  $d$  – постоянной решетки, достигает обычной для металлов величины.

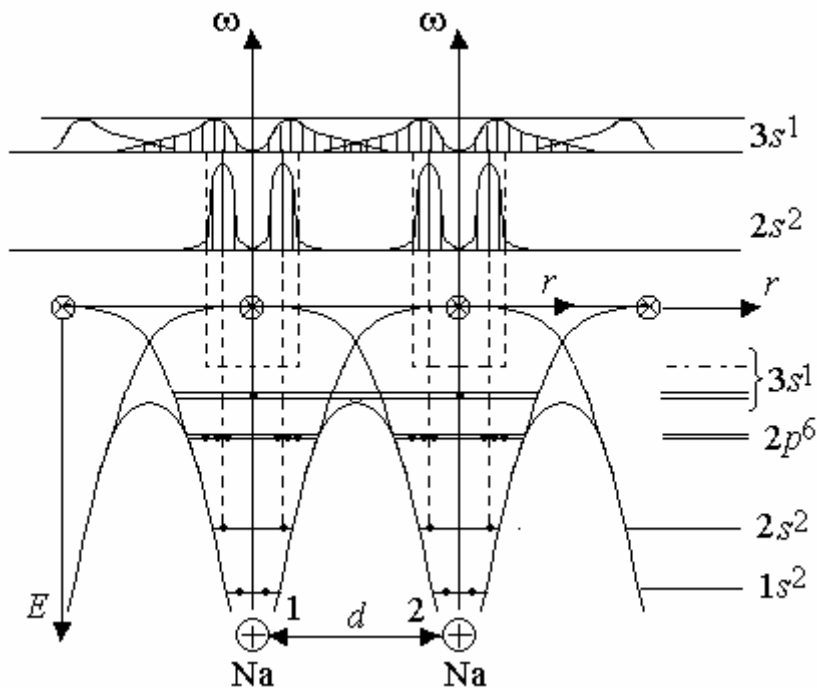


Рис. 3.7. Энергетическая схема двух атомов натрия, сближенных на расстояние, равное параметру решетки кристалла натрия

Из рис. 3.7 видно, что потенциалы отдельных атомов начинают частично накладываться друг на друга. Сближение атомов вызывает уменьшение не только ширины потенциального барьера, но и его высоты. Поэтому электроны могут практически переходить от одного атома к другому и свободно перемещаться по кристаллу. В то же время состояние внутренних электронов в кристалле остается почти таким же, как и в изолированных атомах.

Взаимодействие атомов при образовании кристаллической решетки приводит к еще одному важному результату – к расширению энергетических уровней атомов и превращению их в кристалле в энергетические зоны. Это расширение является следствием волновых свойств электронов и связано с уменьшением степени их локализации в кристалле по сравнению с изолированными атомами.

В кристалле все электроны приобретают возможность переходить от одного атома к другому за счет туннелирования через разделяющий атомы потенциальный барьер. Наличие таких переходов уменьшает степень локализации электронов на определенных атомах и приводит к неопределенности в значениях их энергий и превращению энергетических уровней в полосы или зоны. Для оценки порядка ширины этих зон заменим барьеры, разделяющие атомы, барьерами прямоугольной формы (рис. 3.8).

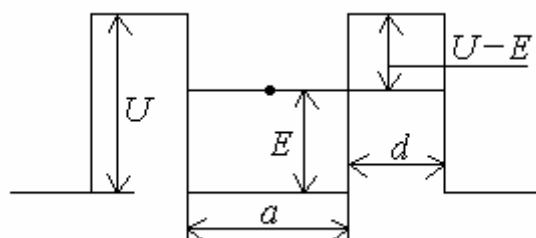


Рис. 3.8. Прямоугольный потенциальный барьер конечной ширины

Прозрачность (вероятность проникновения через барьер) такого барьера определяется формулой

$$D = \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}d\right], \quad (3.81)$$

где  $U-E$  – высота барьера;  $d$  – его ширина. Если ширина потенциальной ямы, в которой находится электрон, равна  $a$ , а скорость его движения  $v$ , то за одну секунду электрон подойдет к барьеру  $v/a$  раз. Умножая  $v/a$  на  $D$ , получим «частоту» перехода  $v$  электрона в соседний атом:

$$v \cong \frac{v}{a} \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)}d \right]. \quad (3.82)$$

Величина  $\tau$  обратная  $v$ , выражает среднее время пребывания электрона у определенного атома. Примем ширину барьера для валентных электронов равной  $d = 1 \text{ \AA}$ . Подставив это значение  $d$  в формулу, получим  $v \cong 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ,  $\tau \cong 10^{-15} \text{ с}$ . Таким образом, за счет квантового туннелирования электрон в кристалле в среднем в определенном узле решетки находится лишь время  $\tau \cong 10^{-15} \text{ с}$ . В соответствии с соотношением неопределенностей это приводит к тому, что неопределенность в значении энергии таких электронов равна  $\Delta E \approx 1 \text{ эВ}$ . Это означает, что энергетический уровень валентных электронов, имеющий в изолированном атоме ширину около  $10^{-7} \text{ эВ}$ , превращается в кристалле в энергетическую зону шириной порядка единиц электрон-вольт.

В то же время электроны внутренних оболочек остаются столь же сильно локализованными, а энергетические уровни этих электронов в кристалле такими же узкими, как и в отдельно взятом атоме. Лишь по мере перехода к внешним оболочкам атома высота и ширина потенциального барьера уменьшаются, вероятность туннельного перехода электронов увеличивается, вследствие чего растет ширина энергетических зон. На рис. 3.9 показано изменение энергетических уровней атома натрия по мере их сближения. Справа приведены уровни изолированного атома натрия, слева – образование зон, обусловленное расширением уровней при уменьшении расстояния  $r$  между атомами.

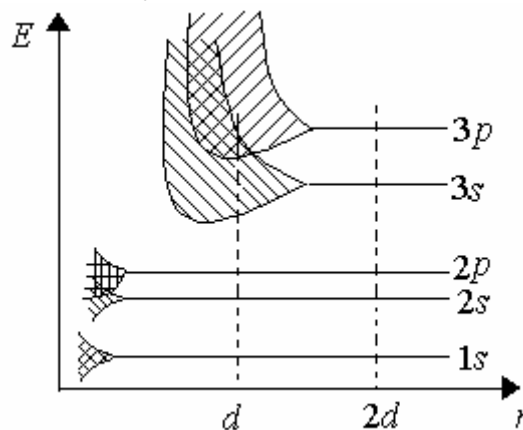


Рис. 3.9. Расширение энергетических уровней при сближении атомов натрия;  $d$  – межатомное расстояние в кристалле натрия

Отметим еще одно важное свойство – число электронов, которое может поместиться в зоне, не зависит от взаимодействия и точно известно: оно равно числу атомов в кристалле, умноженному на степень вырождения уровня, из которого образовалась зона. Если зона полностью



занята, ее электроны не могут участвовать в электропроводности, ибо при этом энергия электронов под действием поля увеличивается, а все энергетические уровни заняты, можно только «перепрыгнуть» в другую зону. Заполненные зоны называются валентными зонами. Частично заполненные зоны называются зонами проводимости. Отсюда сразу становится понятным, в чем отличие проводников от непроводников – все связано с заполнением зон электронами, т.е. со структурой зон (рис. 3.10). У проводников электроны частично заполняют верхнюю разрешенную зону (зону проводимости). В полупроводниках и изоляторах при  $T = 0$  в зоне проводимости электронов нет.

Если ширина запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости велика, по сравнению с характерной тепловой энергией, то такие вещества являются изоляторами, если она достаточно мала, мы имеем дело с полупроводниками, и так как вероятность появления электронов в зоне проводимости из валентной зоны за счет тепловой энергии пропорциональна бoльцмановскому фактору  $\exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$ , где  $\Delta$  – ширина запрещенной зоны, то проводимость полупроводников, зависящая от числа носителей в зоне проводимости, будет иметь сильную температурную зависимость. Фактически, хорошие проводники – это все атомы с одним, двумя или тремя валентными электронами сверх оболочки инертного газа.

Различный характер зонной структуры проявляется, например, в значительном различии оптических свойств кристаллов указанных типов. При освещении электромагнитным излучением электроны в кристаллах (как и в атомах) способны переходить на более высокие энергетические уровни.

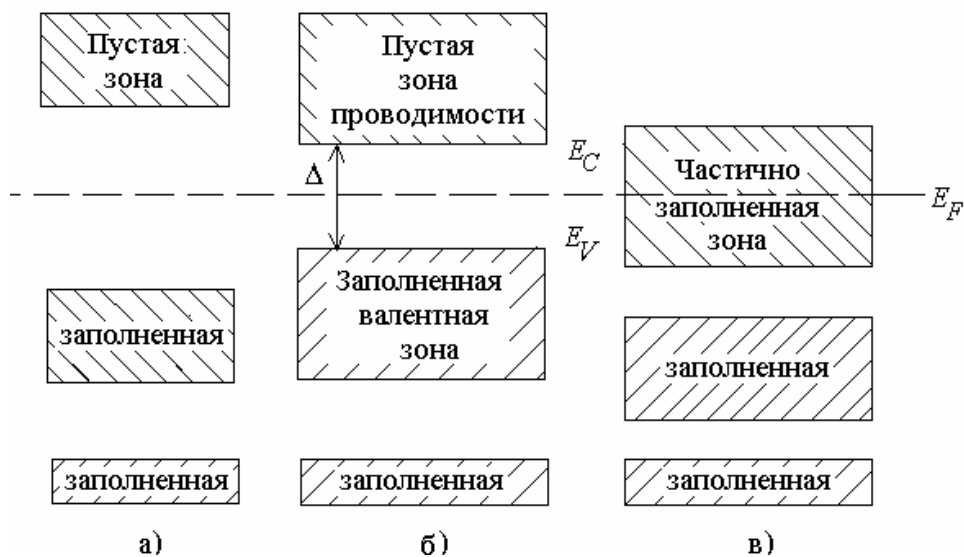


Рис 3.10. Схематическая диаграмма энергетических зон для изолятора (а), полупроводника (б) и металла (в)

Поскольку уровни энергии в металлах в пределах одной зоны меняются почти непрерывно, электрон в зоне проводимости металла способен поглотить фотон практически любой энергии. Это приводит к тому, что металлы прозрачны для электромагнитного излучения в широком диапазоне частот. В то же время ширина запрещенной зоны в типичных диэлектриках составляет порядка  $\sim 10$  эВ. Поэтому эти кристаллы прозрачны по отношению к видимому свету и непрозрачны для ультрафиолетовых лучей.

Добавление к таким кристаллам примесных атомов приводит к появлению дискретного уровня в запрещенной зоне, причем разность энергии между ним и зоной проводимости составляет  $0,1-1$  эВ.

### Электропроводность кристаллов

На динамику электронов в кристалле существенное влияние оказывают различного рода дефекты кристаллической решетки, на которых может рассеиваться электронная волна. Кроме того, большое значение имеет рассеяние на фононах. При высоких температурах, когда фононов много, это влияние проявляется особенно сильно.

Характерные графики рассеяния приведены на рис. 3.11, где в случае а) изображено рассеяние электрона, приводящее к возникновению фонона. Возможен и обратный процесс – поглощение фонона электроном. На рис. 3.11, б) приведена схема рассеяния фонона на электроне. Во всех этих процессах сохраняются энергия и импульс (с учетом явления переброса).

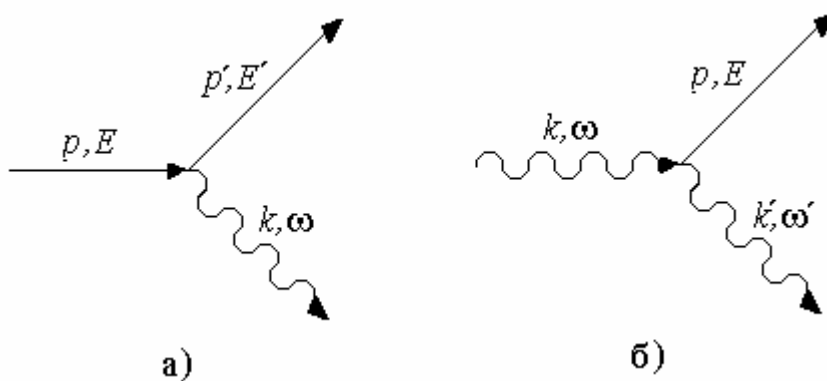


Рис. 3.11. Схемы рассеяния электронов на фононах

Процессы рассеяния характеризуются длиной  $\lambda$  и временем  $\tau$  свободного пробега (это время часто называют временем релаксации). Рассчитаем с помощью этих параметров электропроводность металлических кристаллов.

Под действием электрического поля с напряженностью  $E$  электроны проводимости приобретают ускорение  $a = \frac{F}{m^*} = \frac{eE}{m^*}$ . Под действием силы  $F = eE$  электрон начинает двигаться равноускоренно, однако, возрастание скорости не может длиться до бесконечности. Столкновение с решеточными дефектами приводит к тому, что приобретенная скорость в направлении электрического поля падает практически до нуля; цикл «ускорение – рассеяние» будет периодически повторяться. В результате, производя усреднение по всем электронам, найдем

$$v_{\text{ср}} = \frac{eEt}{m^*}. \quad (3.83)$$

Средняя скорость электрона, которую они получают под действием электрического поля, называется дрейфовой скоростью. Видно, что она пропорциональна напряженности поля  $E$ , их отношение называется подвижностью электрона  $\mu$

$$\mu = \frac{et}{m^*}. \quad (3.84)$$

Используя (3.84) можно получить формулу для электропроводности металлов. В соответствии с локальным законом Ома электропроводность  $\sigma$  связана с плотностью  $j$  электрического тока соотношением  $\sigma = \frac{j}{E} = \frac{nev_{\text{ср}}}{E}$ , где  $n$  – концентрация электронов. С помощью (3.83) и (3.84) найдем

$$\sigma = \frac{nev_{\text{ср}}}{E} = \frac{e^2}{m^*} n\tau = en\mu. \quad (3.85)$$

**Видно, что столкновение электронов приводит к тому, что под действием постоянной силы электроны приобретают не постоянное ускорение, а постоянную среднюю скорость.**

Теперь рассмотрим, как изменение температуры сказывается на процессах рассеяния электронов при их движении в кристалле. Это влияние может проявиться через изменение  $n$  и изменение  $\tau$ . В металлах проводимость связана с присутствием электронов в зоне проводимости. Их плотность  $n$  мало зависит от температуры. Основную роль играет уменьшение  $\tau$  при нагревании.

Электронный газ в металлах является вырожденным. Следовательно, вклад в проводимость вносят не все электроны, а только те, энергия которых близка к энергии Ферми. Для них в качестве времени релаксации нужно взять величину

$$\tau = \frac{\lambda}{v_F}, \quad (3.86)$$

где  $v_F$  – скорость Ферми. Если рассеяние электронов осуществляется фононами, то очевидно, что длина свободного пробега электронов  $\lambda$  должна быть обратно пропорциональна концентрации фононов ( $\lambda \sim n^{-1}$ ), то есть в области высоких температур

$$\lambda \sim T^{-1}. \quad (3.87)$$

Поскольку  $v_F$  от температуры не зависит, получаем, что время релаксации при высоких температурах обратно пропорционально температуре. Так как подвижность электронов прямо пропорциональна времени релаксации, то для вырожденного электронного газа

$$\mu \sim \tau \sim \frac{1}{T}. \quad (3.88)$$

Как отмечалось ранее, концентрация  $n$  вырожденного электронного газа от температуры не зависит. Поэтому в области высоких температур удельное сопротивление металла ( $\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{en\mu}$ ) растет с температурой линейно только из-за изменения подвижности.

При понижении температуры концентрация фононов падает, и существенным становится другой вид рассеяния – на ионах примеси и дефектах, содержащихся в кристалле. Как правило, примеси и дефекты заряжены. Ионы примеси отклоняют электроны, движущиеся вблизи них, и тем самым уменьшают их скорость в первоначальном направлении. Отклонение оказывается более заметным для носителей, движущихся с малыми скоростями: чем выше их скорость, тем быстрее они пролетают мимо иона, не успевая отклониться на большой угол.

Впервые задача о рассеянии заряженных частиц заряженными центрами была решена Э. Резерфордом.

Аналогичный расчет к случаю проводимости показывает, что подвижность электронов, обусловленная рассеянием на заряженных дефектах, для вырожденного электронного газа не зависит от температуры

$$\mu \sim \nu_F^3 = \text{const}, \quad (3.89)$$

так как  $\nu_F$  не меняется с температурой. Этот результат объясняет, почему при низких температурах удельное сопротивление металла не изменяется с температурой.

### Теплоемкость электронного газа

Высокая концентрация электронов в зоне проводимости оказывает влияние на большинство физических свойств металлов. Однако, она почти не влияет на теплоемкость металлических кристаллов. При достаточно высоких температурах теплоемкость как диэлектриков, так и металлов неплохо описывается формулой Дюлонга и Пти, в которой учтены только те степени свободы, которые связаны с движением атомов, и не принимаются во внимание электроны. По классическим представлениям их присутствие должно было бы, грубо говоря, удваивать теплоемкость, чего на самом деле не происходит.

Причина, мешающая электронам проводимости вносить вклад в теплоемкость, заключается в их вырождении. Подавляющая часть электронов никак не реагирует на нагрев или охлаждение кристалла, потому что их движение измениться не может. Повышение температуры сказывается только на той части электронов, энергия которых близка к энергии Ферми. При повышении температуры эта область «размывается», а при понижении – сужается. Доля этих электронов, грубо говоря, равна отношению «приповерхностного» объема к полному, т.е.

$$\frac{4\pi p_F^2 dp_F}{(4/3)\pi p_F^3} \approx 3 \frac{dp_F}{p_F}, \quad (3.90)$$

где  $dp_F$  – «область размытия» поверхности Ферми. Полагая, для оценки

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad dE_F \approx 2kT, \quad \text{найдем}$$

$$\frac{dp_F}{p_F} = \frac{1}{2} \frac{dE_F}{E_F} \approx \frac{kT}{E_F}. \quad (3.91)$$

Таким образом, доля электронов, участвующих в тепловом движении, по порядку величины равна  $3kT / E_F$ , т.е. при  $T = 300$  К составляет менее 1 % от полного числа электронов. Именно поэтому при нормальных

температурах электроны почти не вносят вклада в теплоемкость. Ситуация кардинально меняется при низких температурах, когда теплоемкость решетки резко уменьшается.

Произведем простые оценки. Теплоемкость, приходящаяся на один «полноправный» электрон равна  $3/2k$ . Доля таких электронов, как показано ранее, составляет  $\sim 3kT/E_F$ . Концентрация электронов была обозначена через  $n$ . Таким образом, связанная с электронами теплоемкость, грубо говоря,

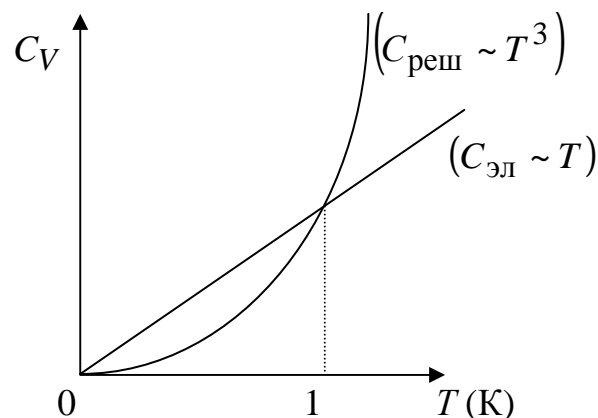
$$C_{\text{э}} \approx \frac{3}{2} kn \frac{3kT}{E_F},$$

( $n = N_A$ ), равна  $C_{\text{э,моль}} = \frac{9}{2} k \frac{RT}{E_F}$ . В литературе обычно приводится

несколько другая формула для молярной теплоемкости электронного газа:

$$C_{\text{э,моль}} = \frac{\pi^2}{2} k \frac{RT}{E_F}. \quad (3.92)$$

Эта формула совпадает с полученной выше с точностью до несущественного множителя  $\pi^2/9$ . Таким образом, теплоемкость электронного газа в металлах линейно зависит от температуры, в то время как теплоемкость решетки (теплоемкость фононного газа) пропорциональна  $T^3$ . Поэтому при достаточно низких температурах (порядка 1 К) электронная теплоемкость превышает решеточную (рис. 3.12).



**Рис. 3.12. Зависимость теплоемкости от температуры**

Таким образом, при низких температурах полная теплоемкость металлов при постоянном объеме может быть записана следующим образом:

$$C_V = \gamma T + AT^3, \quad (3.93)$$

где  $A$  и  $T$  – характерные для каждого металла константы. Здесь  $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k^2 D(E_F)$ . Удобно представить экспериментальные результаты для теплоемкости в виде графической зависимости  $\frac{C_V}{T}$  от  $T^2$ :

$$C_V / T = \gamma + AT^2, \quad (3.94)$$

поскольку в этом случае точки должны располагаться на прямой линии. Пересечение графика с осью ординат при  $T=0$  К дает значения  $\gamma$ . С помощью постоянной  $\gamma$ , полученной экспериментально можно определить плотность электронных состояний на уровне Ферми  $D(E_F)$ .

---

### Контрольные вопросы

1. В чем сущность модели свободного электронного газа Ферми?
  2. Каково определение и физический смысл энергии Ферми?
  3. Перечислите и объясните основные характеристики фермиевских электронов.
  4. Какими свойствами обладает электронный газ в состоянии вырождения?
  5. Что такое плотность электронных состояний на уровне Ферми?
  6. В чем сущность адиабатического и одноэлектронного приближений при решении уравнения Шредингера для электронов в кристалле?
  7. Как образуются широкие зоны разрешенных энергий электронов в кристаллах?
  8. От чего зависит ширина разрешенной зоны и число уровней в ней?
  9. В чем заключается физический смысл эффективной массы электрона?
  10. Чем отличаются зонные структуры проводника, полупроводника и диэлектрика?
  11. Как рассчитать электропроводность металлических кристаллов?
  12. Каков механизм действия фононов на электропроводность твердых тел?
  13. Как оценить теплоемкость электронного газа?
-

## 4. ПОЛУПРОВОДНИКИ

**Полупроводники** – это материалы, которые по своим электронным свойствам занимают промежуточную область между металлами и изоляторами. Эти свойства определяются кристаллической структурой, характером связи и энергетическими зонами электронов. Основной особенностью полупроводников является их способность изменять свои свойства под влиянием различных внешних воздействий (изменение температуры и освещения, приложение электрического и магнитного полей, внешнего давления и т.д.). Изобретение и разработка транзистора Бардиным, Браттейном и Шокли в 1948 году ознаменовало открытие новой обширной технической области, получившей название «полупроводниковая электроника».

### 4.1. Физические свойства полупроводников

#### Собственные полупроводники. Уровень Ферми

Полупроводниками называются вещества с полностью заполненной валентной зоной, отсутствием электронов в зоне проводимости при  $T = 0$  К и величиной щели  $\Delta$  (запрещенной зоны) меньше или порядка 3 эВ. При абсолютном нуле температур полупроводники являются изоляторами, а при комнатной температуре проводят, хотя и слабо.

Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости сопровождается появлением «свободного места» в электронном спектре. Электрон, оказавшийся на одном из разрешенных уровней зоны проводимости, может свободно перемещаться под действием электрического поля, т.е. создавать ток. В то же время, на вакантный уровень в валентной зоне может переместиться один из электронов этой зоны. В результате образуется новое свободное состояние, которое может занять другой электрон валентной зоны и такой процесс будет продолжаться и дальше. Движение в электрическом поле ансамбля электронов, почти заполняющих валентную зону, можно представить как движение «дырки» в направлении, противоположном перемещению электронов, т.е. эквивалентно движению положительного заряда. Дырка ведет себя подобно положительному электрону, это новая квазичастица в кристалле, она характеризуется своей эффективной массой. Ясно, что введение дырок и соответственно дырочной проводимости не означает их реального существования. Такое представление – удобный способ



описания электронной системы, которая под влиянием поля кристаллической решетки кардинально меняет свое поведение.

Рассмотрим вопрос о положении уровня Ферми в полупроводниках. Уровень Ферми в полупроводниках не имеет такого простого физического смысла как в металлах, он зависит от температуры и поэтому фактически не является параметром вещества. Поэтому более правильно говорить о значении химического потенциала. Следует отметить, что ширина запрещенной зоны  $\Delta$  в полупроводниках ( $\sim 1$  эВ) значительно больше характерной тепловой энергии  $kT$  при обычных температурах (0,025 эВ). В этом случае величина  $\Delta/kT \gg 1$  и квантовое распределение Ферми превращается в классическое больцмановское, ибо можно пренебречь единицей по сравнению с экспонентой. В полупроводнике в зоне проводимости в каждом состоянии в среднем находится гораздо меньше одной частицы. Поэтому становится несущественно, различимы электроны или нет. Невозможность нахождения электронов в одном состоянии в данном случае не сказывается из-за физических условий, в которых рассматривается данная система.

Итак, пусть уровень Ферми расположен на расстоянии  $\xi$  от дна зоны проводимости и на расстоянии  $\eta$  от потолка валентной зоны, так что  $\eta + \xi = \Delta$ . (рис. 4.1). Найдем число электронов  $N_n$  в зоне проводимости. Для этого необходимо проинтегрировать по всем энергиям электрона  $E_n$  среднее число электронов в одном состоянии с учетом плотности состояний в элементе фазового объема  $d\Gamma = d^3 p d^3 x$  ( $\int d^3 x = V$  – объем кристалла):

$$\begin{aligned}
 N_n &= 2 \int \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} \exp(-(\xi + E_n)/(kT)) = \\
 &= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int 4\pi p_n^2 dp_n \exp(-(\xi + E_n)/kT).
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

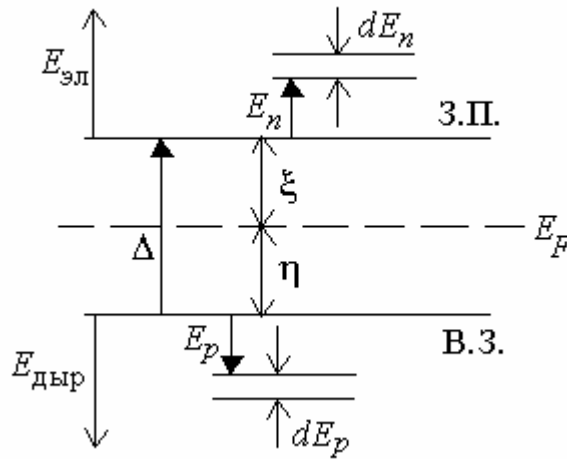


Рис. 4.1. К расчету плотности электронов и дырок в полупроводнике

Интегрирование в формуле (4.1) надо производить от дна до потолка зоны проводимости. Однако при увеличении  $E_n$  экспоненциальный множитель в подинтегральном выражении очень быстро уменьшается, и верхний предел можно заменить бесконечностью. Если эффективная масса электрона равна  $m^*$ , то  $p_n^2 = 2m^* E_n$ ,  $pdp = m^* dE_n$ , для концентрации электронов получаем

$$\begin{aligned}
 n_n = \frac{N_n}{V} &= \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \sqrt{2m^* E_n} m^* dE_n \exp(-(\xi + E_n)/kT) = \\
 &= \frac{\sqrt{2}(m^*)^{3/2}}{\pi^3 \hbar^3} \exp(-\xi/kT) \int_0^\infty \sqrt{E_n} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) dE_n.
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

Путем простой замены  $y = \frac{E_n}{kT}$  этот интеграл сводится к следующему:

$$\left[ \frac{\sqrt{2}m^{*3/2} (kT)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{y} \exp(-y) dy \right] \exp(-\xi/kT).
 \tag{4.3}$$

Интеграл в этом выражении равен  $\sqrt{\pi}/2$  и мы имеем:

$$n_n = \frac{\sqrt{2}(m_n^* kT)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\pi} \exp(-\xi/kT) = \frac{2}{\hbar^3} \left( \frac{m_n^* kT}{2\pi} \right)^{3/2} \exp(-\xi/kT) =$$

$$= Q_n \exp(-\xi/kT),$$

(4.4)

$$Q_n = \frac{2}{\hbar^3} \left( \frac{m_n^* kT}{2\pi} \right)^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_n^*}{m_e} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{293} \right)^{3/2} \text{ см}^{-3}$$

(4.5)

Величина  $Q_n$  в (4.4) определяет эффективное число уровней в зоне проводимости. Правая часть (4.5) приведена в виде, удобном для численных оценок. Температура 293 К соответствует комнатной. Формула (4.5) показывает, что эффективная плотность уровней у полупроводников существенно меньше плотности ионов в решетке, тогда как у металлов эти плотности близки друг к другу. Причина различия заключается в том, что у полупроводников существенны только электронные уровни, расположенные в области дна зоны проводимости, где мал фазовый объем  $4\pi p^2 dp$ .

Аналогичные вычисления можно провести и для концентрации дырок:

$$n_p = \frac{2}{\hbar^3} \left( \frac{m_p^* kT}{2\pi} \right)^{3/2} \exp(-\eta/kT) = Q_p \exp(-\eta/kT).$$

(4.6)

В полупроводнике без примесей  $n_n = n_p$ , и мы получаем:

$$\eta - \xi = kT \ln \frac{Q_p}{Q_n} = \frac{3}{2} kT \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}.$$

(4.7)

Так как эффективные массы электронов и дырок не сильно различаются, то  $\eta - \xi \ll 1$ , а значит,  $\eta \cong \xi$ , т.е. уровень Ферми в собственных полупроводниках расположен практически посередине запрещенной зоны.

Если перемножить  $n_n$  и  $n_p$  можно получить, что произведение концентраций электронов и дырок не зависит от положения уровня Ферми и равно:

$$n_n n_p = Q_n Q_p \exp(-\Delta / kT). \quad (4.8)$$

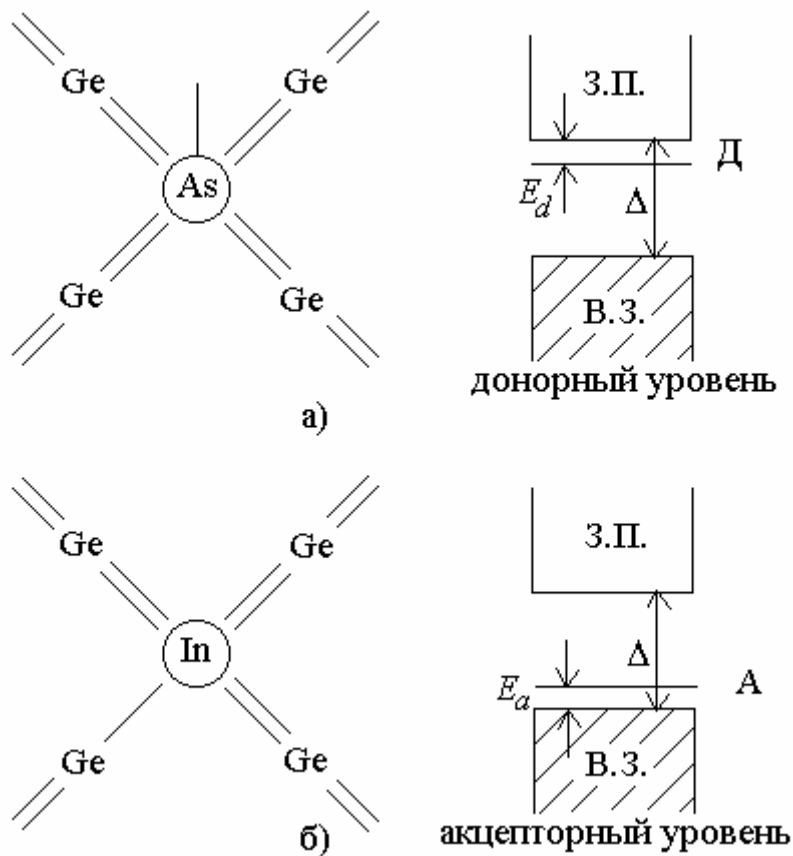
При написании этой формулы  $\eta + \xi$  была заменена на  $\Delta$ . Проводимость, обусловленную процессом теплового возбуждения исходной кристаллической решетки, называют собственной, поскольку она определяется свойствами самого кристалла. Соответственно и концентрацию носителей  $n_i$  в зоне проводимости, возникающих за счет переходов из валентной зоны, называют концентрацией собственных носителей. В беспримесном полупроводнике

$$n_i = n_n = n_p = \sqrt{Q_n Q_p} \exp(-\Delta / 2kT) \text{ или } n_n n_p = n_i^2. \quad (4.9)$$

Это выражение примечательно тем, что оно не зависит от числа примесей и означает, что если увеличивается концентрация электронов, то уменьшается концентрация дырок. Последнее соотношение называют законом действующих масс.

### **Примесные полупроводники**

Примеси (как и некоторые виды дефектов) могут очень сильно влиять на электрические свойства полупроводников. Например, добавление бора в кремний в количестве  $10^{-5}$  атомных частей увеличивает проводимость в 1000 раз по сравнению с чистым кремнием (при комнатной температуре). Полупроводники с примесями называются примесными. Рассмотрим влияние примесей на полупроводники Ge и Si, которые образуют решетку типа алмаза. В такой структуре каждый атом обладает четырьмя ковалентными связями, так что у каждого атома – 4 ближайших соседа. Если добавить примесный атом с валентностью 5 (P, As, Sb), то один валентный электрон оказывается «лишним», он теряется, атом As становится положительно заряженным. Такие примеси называются донорными. Схематически это показано на рис. 4.2. Если же в качестве примеси ввести трехвалентные атомы (B, Al, Ga, In), то, наоборот, одна связь оказывается «пустой» и может легко заполниться электроном. Такие атомы называются акцепторными.



**Рис. 4.2. Примесные атомы и энергетические схемы:**  
**а) пентавалентного мышьяка, б) тривалентного индия в решетке германия**

Избыточный электрон донорного атома движется в создаваемом примесным атомом кулоновском поле с потенциалом  $\frac{e}{\epsilon r}$ , где  $\epsilon$  – статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Учитывать влияние среды на потенциал взаимодействия через  $\epsilon$  можно только в том случае, если орбита электрона много больше расстояния между атомами (при этом не сказывается движение внутренних электронов). Как следует из приведенных оценок такая ситуация действительно имеет место.

Оценим энергию возникающего уровня, то есть вычислим энергию связи электрона с примесным атомом – донором. Рассмотрим примесной атом как изолированный и используем боровскую теорию водородоподобного атома, заменив  $m$  на  $m^*$ , учитывая диэлектрическую проницаемость среды. Сделаем численные оценки для Ge, у которого  $m^* = 0,12m$ ,  $\epsilon = 16$ . В водородоподобном атоме заряда  $Z = 1$  энергия и радиус орбиты определяется следующими соотношениями:

$$E_1 = \frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{m^*}{m\epsilon^2} \text{ эВ} \cong 0,006 \text{ эВ}; \quad (4.10)$$

$$r_1 = \frac{\hbar}{me^2} \frac{m\epsilon}{m^*} \cong 80 \text{ \AA}. \quad (4.11)$$

Видно, что радиус первой орбиты много больше межатомного расстояния, а энергия связи много меньше ширины запрещенной зоны (щели), которая в полупроводниках составляет до 2-3 эВ (в германии она равна 0,7 эВ), т.е. донорный уровень расположен в запрещенной зоне очень близко к дну зоны проводимости. Аналогично, акцепторный уровень располагается вблизи дна запрещенной зоны. Примесные уровни относятся к так называемым локальным энергетическим уровням электронов в кристалле. Известны и другие разновидности локальных уровней (поверхностные, «уровни прилипания»).

Рассмотрим вопрос о расположении уровня Ферми в примесных полупроводниках. Рассмотрим полупроводник (*n*-типа). Донорный уровень в таком полупроводнике расположен вблизи дна зоны проводимости. Это означает, что электроны попадают в зону проводимости преимущественно за счет переходов с примесного уровня, и фактически такой полупроводник будет вести себя так, как будто ширина его запрещенной зоны равна энергии донорного уровня  $E_d$ , отсчитанной от дна зоны проводимости (рис. 4.3).

Таким образом, при  $T \rightarrow 0$  уровень Ферми будет равен  $\sim E_d/2$ . Температурную зависимость энергии Ферми можно объяснить следующим образом. С повышением температуры по мере истощения носителей, имеющих на примесном уровне, все большую роль будет играть собственная проводимость полупроводника, определяемая переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, и уровень Ферми при малой концентрации примесей в результате опустится до значения  $\Delta/2$ , как это имеет место в беспримесном полупроводнике. Аналогично у полупроводников *p*-типа уровень Ферми при нулевой температуре равен  $E_a/2$  (где  $E_a$  – энергия акцепторного уровня, отсчитанная от дна зоны проводимости), и по мере увеличения температуры он будет увеличиваться до  $\sim \Delta/2$ .

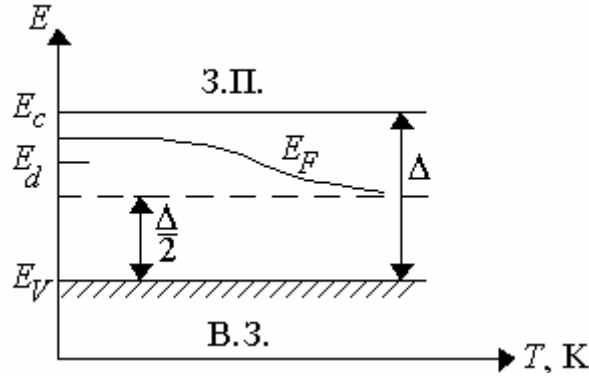


Рис. 4.3. Зависимость энергии Ферми  $E_F$  от температуры для полупроводника  $n$ -типа

### Электропроводность полупроводников

Рассмотрим в первую очередь электропроводность собственных полупроводников. Для электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне учитывая, что  $j = ne v_{\text{ср}}$ , найдем электропроводность  $\sigma$ .

$$\sigma = \frac{j}{E} = |e|(n_n \mu_n + n_p \mu_p). \quad (4.12)$$

Подставим в это выражение  $n_n = n_p = \sqrt{Q_n Q_p} \exp(-\Delta / 2kT)$ , получим

$$\sigma = |e| \sqrt{Q_n Q_p} (\mu_n + \mu_p) \exp\left(-\frac{\Delta}{2kT}\right) = A \exp\left(-\frac{\Delta}{2kT}\right), \quad (4.13)$$

где предэкспоненциальный множитель заменен константой. Таким образом, в собственных полупроводниках электропроводность резко увеличивается по экспоненциальному закону.

Температурная зависимость электропроводности, изображенная на графике в полулогарифмическом масштабе, представляет собой практически прямую линию (рис. 4.4).

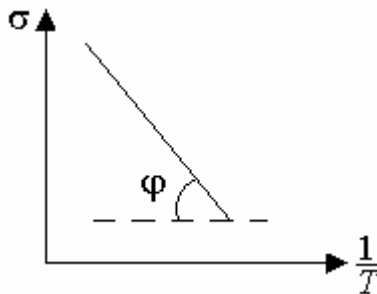


Рис. 4.4. Зависимость электропроводности в собственном полупроводнике от температуры, построения в координатах  $\ln \sigma$  от  $1/T$

Для того, чтобы показать это, прологарифмируем выражение для  $\sigma$  и получим  $\ln \sigma = \text{const} - \frac{\Delta}{2k} \cdot \frac{1}{T}$ . Тангенс угла наклона  $\varphi$  этой прямой равен половине ширины запрещенной зоны:  $\text{tg}\varphi = -\frac{\Delta}{2k}$ . Один из способов определения ширины запрещенной зоны полупроводников заключается в нахождении угла наклона экспериментальных прямых  $\ln \sigma$  от  $1/T$ .

В примесных полупроводниках зависимость концентрации носителей от температуры сложнее. Кривая зависимости концентрации от температуры состоит у них из нескольких участков. Увеличение концентрации в области низких температур связано с опустошением донорных уровней (или заполнением акцепторных), проводимость здесь носит чисто примесный характер. Этот процесс заканчивается при температурах несколько десятков кельвинов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к росту собственной проводимости из-за теплового переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости. Этот процесс происходит в примесных полупроводниках так же как и в чистых и определяется множителем  $\exp(-\Delta/2kT)$ .

Исследуем зависимость электропроводности полупроводников от концентрации примесей. Для этого продифференцируем выражение для  $\sigma$  по  $n_n$ . При дифференцировании  $n_p$  следует заменить через  $n_n$  с помощью

$$n_p = \frac{n_i^2}{n_n}. \text{ Вычисление дает}$$

$$\frac{d\sigma}{dn_n} = e^2 \left( \frac{\tau_n}{m_n^*} - \frac{n_i^2}{n_n^2} \frac{\tau_p}{m_p^*} \right), \quad \frac{d^2\sigma}{dn_n^2} = 2e^2 \frac{n_i^2 \tau_p}{n_n^3 m_p^*}, \quad (4.14)$$

Вторая из полученных формул показывает, что кривизна кривой  $\sigma = \sigma(n_n)$  имеет один минимум (рис. 4.5). Положение минимума можно найти, приравняв нулю производную:

$$\frac{d\sigma}{dn_n} = \frac{\tau_n}{m_n^*} - \frac{n_i^2}{n_n^2} \frac{\tau_p}{m_p^*} = 0. \quad (4.15)$$



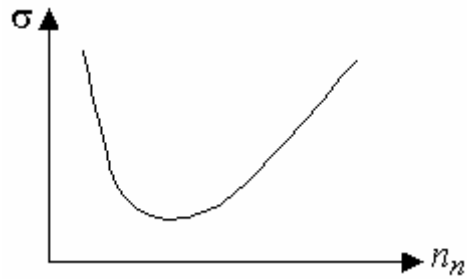


Рис. 4.5. Зависимость удельной проводимости примесного полупроводника от концентрации электронов

Заменяя в этом соотношении  $\frac{n_i^2}{n_n}$  через  $n_p$ , найдем

$$\frac{n_p}{n_n} = \frac{\tau_n m_p^*}{\tau_p m_n^*} = \frac{\mu_n}{\mu_p}, \quad (4.16)$$

т.е. это отношение равно отношению подвижностей электронов и дырок и обычно отличается от единицы не более чем в несколько раз, так что в минимуме электропроводности  $n_n = n_p$ . В примесных полупроводниках, представляющих практический интерес,  $n_n$  и  $n_p$  отличаются на много порядков. Таким образом, минимум электропроводности соответствует чистым или почти чистым полупроводникам.

Общий случай температурной зависимости электропроводности в полупроводниках представлен на рис. 4.6. На рисунке показана зависимость для полупроводника  $n$ -типа. Полученный результат можно просуммировать следующим образом.

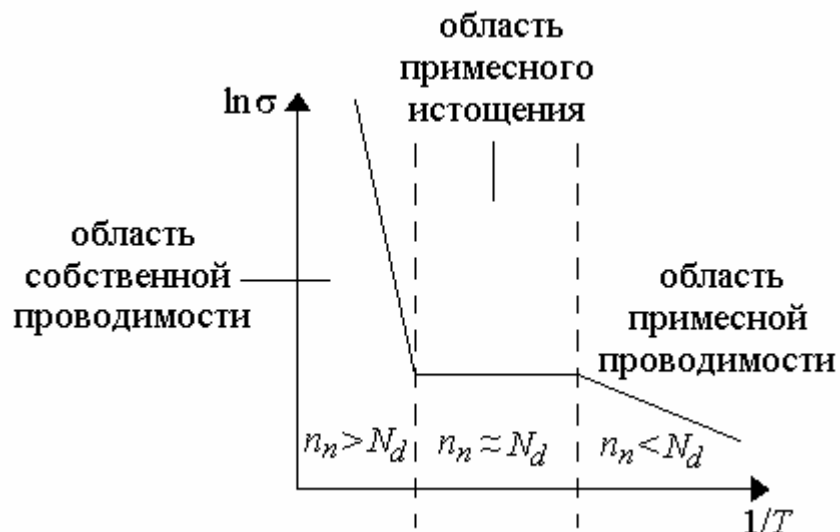


Рис. 4.6. Зависимость  $\ln \sigma$  от  $1/T$  для полупроводника  $n$ -типа

Начнем с области низких температур, т.е. с правой части графика, где значение  $1/T$  велико и будем двигаться по оси абсцисс справа налево. При низких температурах концентрация электронов в полупроводниках определяется наличием примесей. С ростом температуры примесная концентрация также растет. При некоторой температуре концентрация электронов перестает зависеть от температуры. Это область примесного истощения. Все атомы примеси уже ионизированы, а собственная проводимость все еще гораздо меньше, чем примесная. В области еще более высоких температур начинается резкий рост концентрации носителей. Эта область собственной проводимости.

Таким образом, в большинстве полупроводников рассеяние носителей складывается из комбинации фононного и примесного рассеяний. Первый механизм доминирует при высоких температурах, а второй – при низких. Существует промежуточная область температур, в которой не преобладает ни один механизм, т.е. область насыщения, соответствующая  $n_n \approx N_d$  (рис. 4.6).

## 4.2. Полупроводниковые приборы

### *n-p* переход

Работа большинства полупроводниковых приборов может быть понята на основе рассмотрения простейшего перехода, называемого *n-p* переходом, который представляет собой систему из двух полупроводников, находящихся в контакте, причем в одном из них имеются избыточные электроны (*n*-тип), а в другом – избыточные дырки (*p*-тип). Наиболее важным процессом переноса, возникающим сразу же после создания контакта является диффузия зарядовых носителей, вследствие градиента их концентрации.

Дырки из *p*-области будут диффундировать в *n*-область, а электроны наоборот. Эта диффузия гасится электростатическим полем, которое создают нескомпенсированные ионы в области объемного заряда. Эти процессы приводят к тому, что между соприкасающимися образцами появляется разность потенциалов, называемая контактной  $e\phi_0$ .

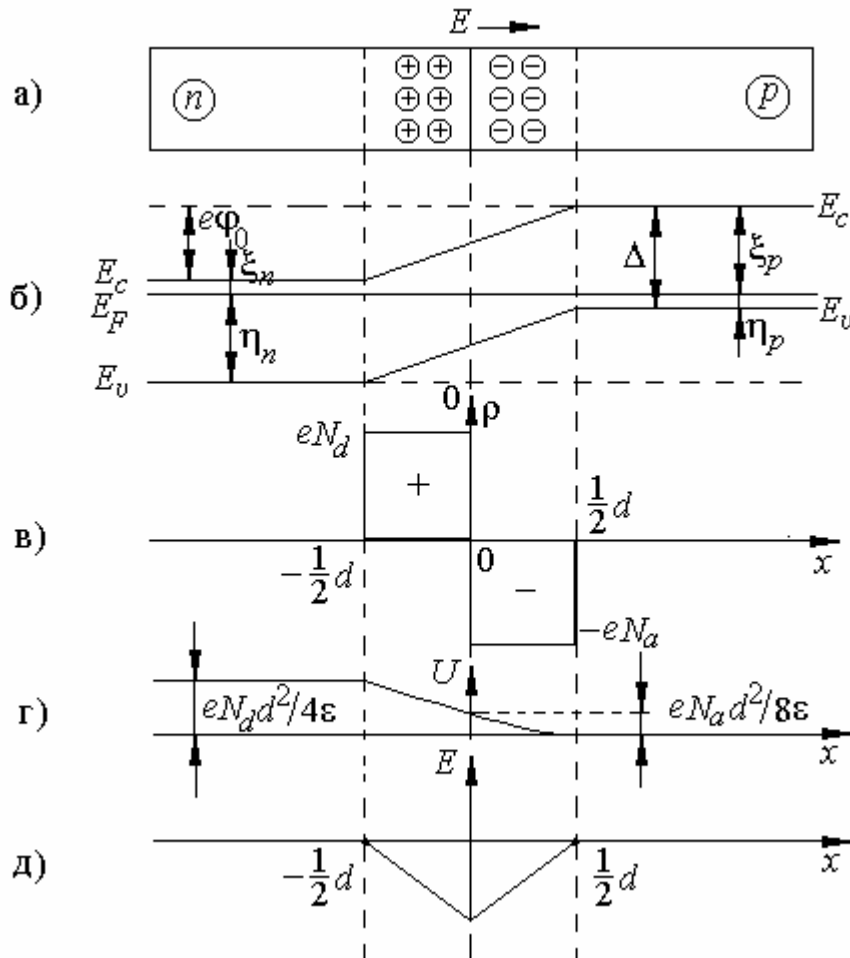


Рис. 4.7. Распределение заряда и потенциал в  $n$ - $p$  переходе:

- а) нескомпенсированные ионы доноров и акцепторов, б) уровень Ферми ( $E_F$ ) одинаков и в  $p$  и в  $n$ -области, в) приближение нескомпенсированного заряда в обедненном слое, г) электростатический потенциал для электронов, д) электрическое поле в обедненном слое

Покажем, что равновесие наступает в том случае, когда энергии Ферми слева и справа от  $n$ - $p$  перехода устанавливаются на одном уровне. Концентрации электронов в зоне проводимости слева и справа от  $n$ - $p$  перехода равны:

$$n_{n,n} = Q_n \exp(-\xi_n / kT) - \text{слева,}$$

$$n_{n,p} = Q_n \exp(-\xi_p / kT) - \text{справа.}$$

Здесь  $n_{nn}$  – концентрация электронов (1-й индекс  $n$ ) в образце  $n$ -типа (2-й индекс  $n$ );  $n_{np}$  – концентрация электронов в образце  $p$ -типа. Электроны, подходящие к  $n$ - $p$  переходу справа, со стороны полупроводника  $p$ -типа пересекают его беспрепятственно, так как электрическое поле способствует

их движению. То же самое справедливо для дырок слева. Таким образом,  $n$ - $p$  переход беспрепятственно преодолевают неосновные носители тока, создавая так называемый дрейфовый ток  $I_S$ . Количество электронов, подходящих к границе раздела справа при максвелловском распределении по скоростям равно  $n_{np} \langle v \rangle / 4$ , где  $\langle v \rangle$  – средняя скорость электронов. Заменяя  $n_{np}$ , получим

$$\frac{n_{np}}{4} \langle v \rangle = \frac{\langle v \rangle}{4} Q_n \exp(-\xi_p / kT). \quad (4.17)$$

Теперь рассмотрим переходы основных носителей, начнем с электронов – основных носителей в полупроводнике  $n$ -типа. Число электронов, подходящих к области перехода равно  $n_{nn} \langle v \rangle / 4$ . Не все они пройдут через барьер, создаваемый контактной разностью потенциалов. По Больцману, доля электронов, энергия которых превосходит контактную разность потенциалов, составляет  $\exp[(\xi_n - \xi_p) / kT]$ . Число электронов, переходящих из  $n$  полупроводника в  $p$  полупроводник равно

$$\frac{n_{n,n} \langle v \rangle}{4} \exp(-(\xi_p - \xi_n) / kT) = \frac{\langle v \rangle}{4} Q_n \exp\left(-\frac{\xi_n}{kT}\right) \exp(-(\xi_p - \xi_n) / kT). \quad (4.18)$$

Это число равно предыдущему. Те же рассуждения можно повторить и для дырок. Таким образом, при одинаковом положении энергии Ферми в  $n$  и  $p$  полупроводниках обеспечивается динамическое равновесие. В отличие от «дрейфового» тока неосновных носителей, ток основных носителей называется диффузионным и обозначается  $I_g$ , т.е. получаем:  $I_g = I_S$ .

Как видно из рис. 4.7, в области  $n$ - $p$  перехода энергия Ферми лежит вблизи середины запрещенной зоны. Такая ситуация характерна и для собственных полупроводников, которые обладают существенно меньшей электропроводностью, чем примесные. Таким образом, подавляющая часть электрического сопротивления сосредоточена в области  $n$ - $p$  перехода. Следует отметить, что на самом деле  $n$ - $p$  переход хорошего качества нельзя получить, просто приводя в соприкосновение полупроводники разных типов. Один из способов получения кристалла с  $n$ - $p$  переходом – рост монокристалла.

### Прохождение тока через $n$ - $p$ переход

При «соприкосновении» полупроводников  $n$  и  $p$  типа происходит перераспределение заряда, приводящее к возникновению контактной

разности потенциалов, после чего ток прекращается. Положение меняется, если приложить к концам полупроводников внешнюю разность потенциалов. Включенный таким образом полупроводник, называется полупроводниковым диодом. На рис. 4.8, а изображено положение энергии Ферми и границ зон до подключения внешнего источника, а на рис. 4.8, б, 4.8, в – после его подключения. Следует обратить внимание на то, что на диаграммах энергетических зон потенциальная энергия электронов возрастает снизу вверх, а электрический потенциал – сверху вниз.

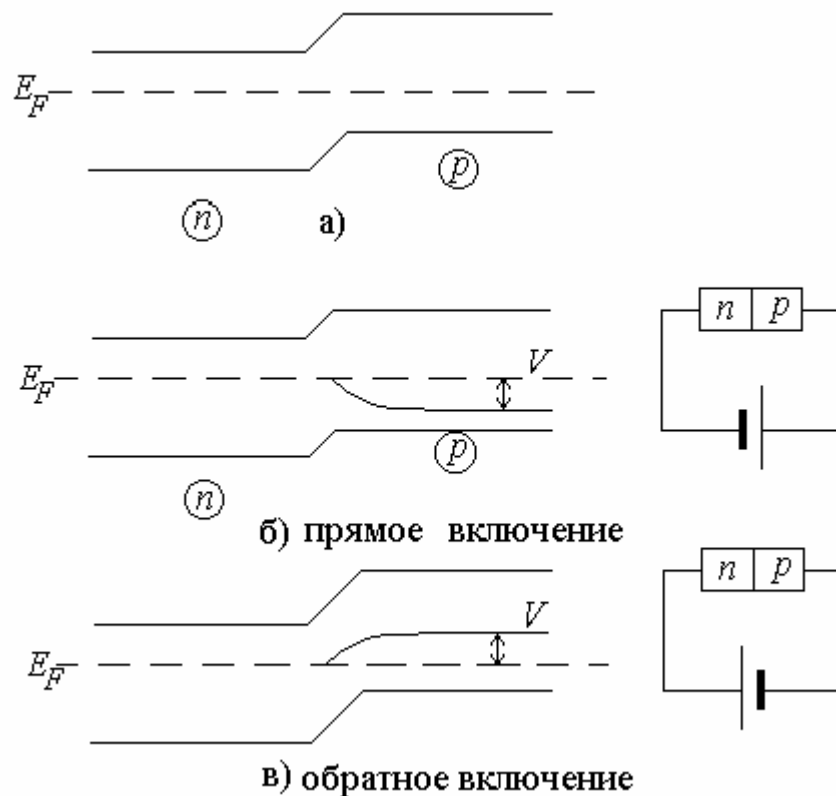


Рис. 4.8. Положение зон и включение полупроводника с  $n$ - $p$  переходом в цепь постоянного тока

Найдем ток, создаваемый электронами, пересекающими  $n$ - $p$  переход. Для электронов, подходящих к переходу справа (неосновные носители), от включения внешней ЭДС ничего не меняется. Все электроны, доходящие до перехода, беспрепятственно его пересекают. Обозначим их ток через  $I_{np}$ . Теперь обратимся к основным носителям – к электронам, подходящим слева. Потенциальный барьер для них изменился (уменьшился или увеличился). Если раньше его величина была равна  $\xi_p - \xi_n$  (рис. 4.7), то теперь она изменилась до  $\xi_p - \xi_n - V$ , так что идущий слева направо диффузионный ток изменяется в  $\exp(eV/kT)$  раз. При отсутствии внешней ЭДС электрический ток, проходящий слева направо, был равен току, идущему

справа налево, т.е.  $I_{np}$ . Таким образом, теперь слева направо проходит ток  $I_{np} \exp(eV / kT)$ . Суммарный электронный ток, через переход равен:

$$I_n = I_{np} (\exp eV / kT - 1). \quad (4.19)$$

Аналогичное соотношение справедливо и для тока дырок

$$I_p = I_{pn} (\exp eV / kT - 1). \quad (4.20)$$

Складывая эти формулы и вводя обозначение  $I_0 = I_{np} + I_{pn}$ , найдем

$$I = I_0 (\exp eV / kT - 1). \quad (4.21)$$

Эта формула определяет вольт-амперную характеристику  $n$ - $p$  перехода. Она изображена на рис. 4.9.

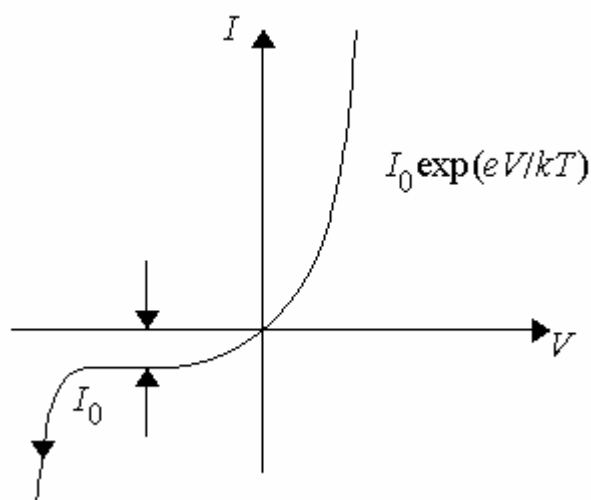


Рис. 4.9. Вольт-амперная характеристика полупроводникового диода

При положительных внешних напряжениях (рис. 4.8, б) показатель экспоненты положителен и ток, проходящий через диод, быстро возрастает. В этом случае облегчаются условия прохождения через  $n$ - $p$  переход для основных носителей тока. При изменении знака ЭДС положение меняется (рис. 4.8, в). Переходы основных носителей затрудняются. При увеличении отрицательного смещения экспоненциальный член перестает вносить вклад в ток  $I$  и он стремится к пределу  $-I_0$  (к току насыщения), соответствующему случаю, когда весь ток сводится к току неосновных носителей  $I_S$ . Видно (рис. 4.9), что полупроводниковый диод обладает резко нелинейной (неомической) вольт-амперной характеристикой. При превышении допустимого напряжения наступает пробой и диод выходит из строя.

## Туннельные диоды

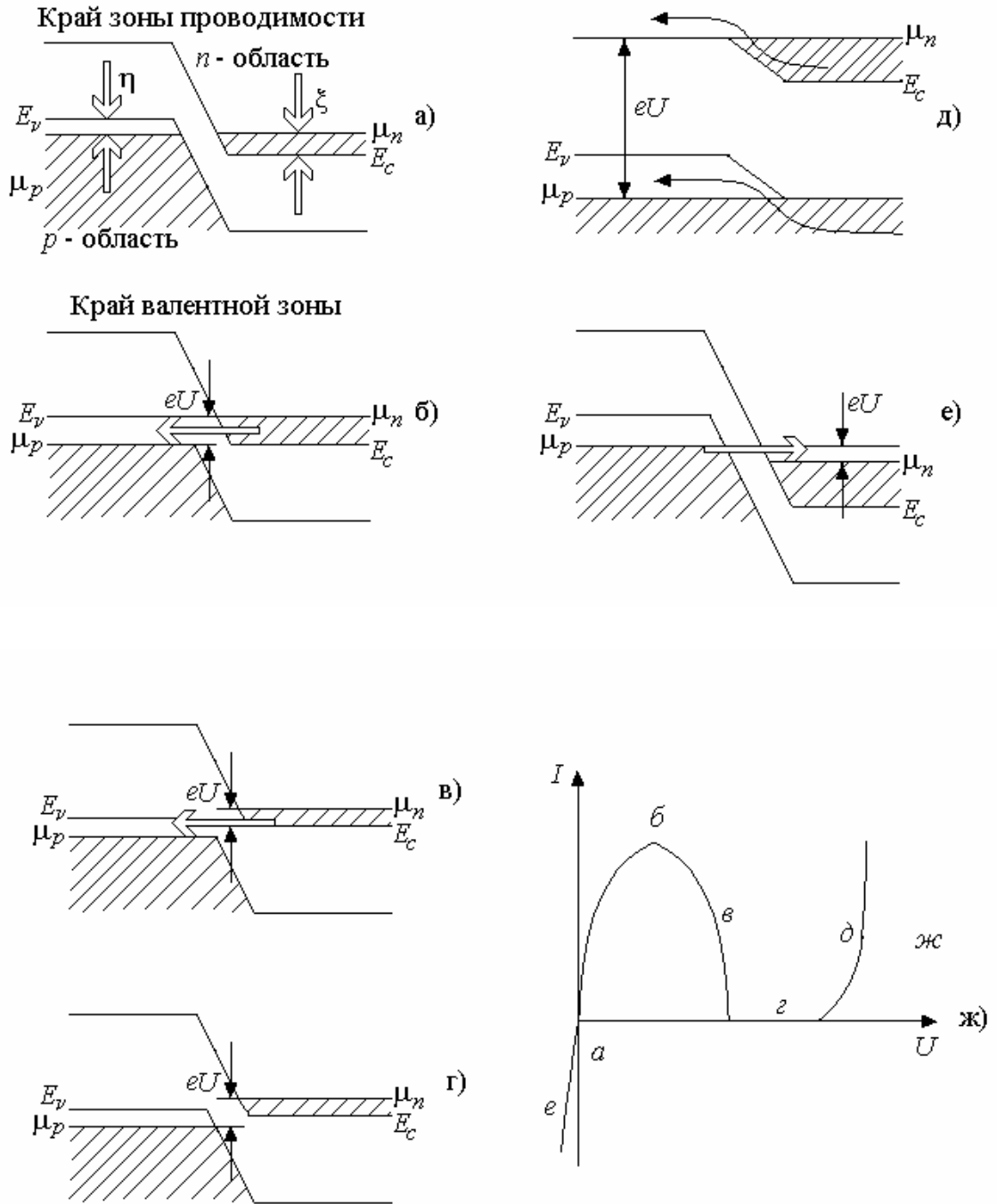
При малых уровнях легирования ( $10^{14} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) полупроводник не вырожден, и уровень Ферми лежит в запрещенной зоне. Когда концентрация примеси превышает эффективные плотности состояний, уровень Ферми перемещается в валентную зону (в случае акцепторных примесей) либо в зону проводимости (при донорной примеси). Такие полупроводники считаются вырожденными и на их основе можно изготавливать так называемые туннельные диоды, вольт-амперная характеристика которых имеет необычный вид.

В туннельном диоде качественно меняется электронный спектр полупроводника. У полупроводника  $n$ -типа на дне зоны проводимости появилась целая полоса, занятая электронами, а в  $p$ -полупроводнике образовалась полоса свободных состояний у потолка валентной зоны. Сильно легированный полупроводник стал полуметаллом. У всей системы образовался единый уровень Ферми – единая граница свободных состояний (рис. 4.10). В равновесном состоянии выравнивание уровня Ферми происходит за счет туннелирования носителей заряда сквозь потенциальный барьер. Если внешнее напряжение отсутствует, то результирующий ток через переход равен нулю.

Приложим к туннельному диоду внешнее поле в прямом направлении, т.е. минус к  $n$  области, а плюс к  $p$ -области. В этом случае внешнее поле противоположно внутреннему в  $(p-n)$ -переходе. По мере увеличения приложенного напряжения смещение зон уменьшается (рис. 4.10б) и часть занятых состояний в  $n$ -области перекрывается с незанятыми состояниями в  $p$ -области. Электроны туннелируют налево, ток возрастает пропорционально как вероятности туннелирования, так и плотности занятых состояний справа и незанятых состояний слева. При дальнейшем увеличении разности потенциалов перекрытие уровней справа и слева достигает максимума, и ток через диод максимален (рис. 4.10б).

Затем, часть занятых состояний в  $n$ -области начинает перекрываться с запрещенной зоной  $p$ -области (рис. 4.10в), для электронов на этих уровнях прямое туннелирование уменьшается, число переходов ограничивается, ток через диод спадает. Наконец, дно зоны проводимости справа поднимается настолько, что попадает в область энергий запрещенной зоны слева и электронам некуда переходить (рис. 4.10г). Поэтому при напряжении  $U = (\xi + \eta)/e$  ток полностью прекращается. При дальнейшем увеличении напряжения занятые уровни в  $n$ -области начинают совпадать с незанятыми уровнями в зоне проводимости  $p$ -области (рис. 4.10д). Электроны проходят

справа налево без всякого туннелирования, появляется диффузионный ток, как в обычном полупроводниковом диоде, ток резко возрастает.



**Рис. 4.10. Схема энергетических уровней и вольт-амперная характеристика идеального туннельного диода**



При обратном напряжении на ( $p-n$ ) переходе (рис. 4.10е) уровень Ферми в  $p$ -области смещается вверх относительно уровня Ферми в  $n$ -области на величину внешнего напряжения, при этом против заселенных состояний в  $p$ -области появляются свободные уровни в  $n$ -области. Электроны  $p$ -полупроводника туннелируют в  $n$ -полупроводник, и через ( $p-n$ ) переход течет ток, обусловленный неосновными носителями заряда, в цепи диода пойдет ток в обратном направлении. Так получается вольт-амперная характеристика идеального туннельного диода (рис. 4.10ж). Наличие у туннельных диодов участка отрицательного дифференциального сопротивления позволяет использовать их в качестве быстродействующих переключателей, применять для генерации электромагнитных колебаний и т.д.

### Транзисторы

Транзисторами называются полупроводниковые устройства, содержащие два или более  $n-p$  переходов. На рис. 4.11 изображена зонная диаграмма, схема устройства и включения ( $n-p-n$ ) транзистора по схеме с общей базой.

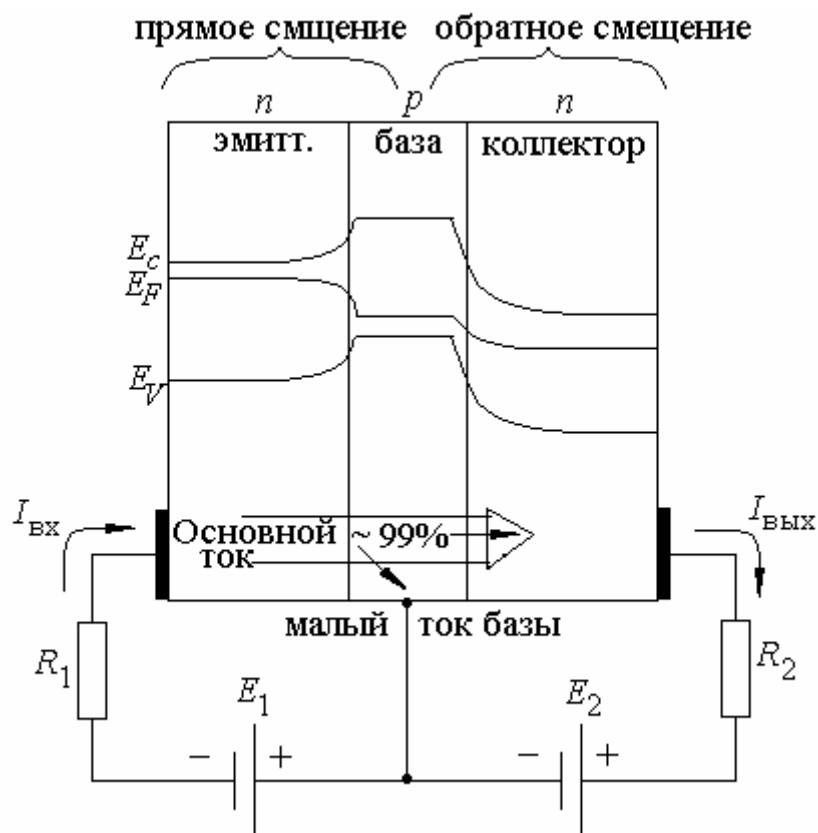


Рис. 4.11. Принцип работы транзистора  $n-p-n$

Такой транзистор представляет собой полупроводник  $n$ -типа с узкой вставкой полупроводника  $p$ -типа. К левой части схемы приложено прямое, а к правой – обратное напряжение. Левая часть транзистора носит название эмиттера, средняя – базы, а правая – коллектора. При включении батареи  $E_1$  через  $n$ - $p$  переход эмиттер-база начинает течь ток. Инжектированные в базу электроны резко увеличивают в ней количество неосновных носителей. Для них правый  $p$ - $n$  переход является ускоряющим, так что они беспрепятственно проходят сквозь него. Таким образом, ток, проходящий через левую часть транзистора (по цепи эмиттер-база), управляет током, проходящим через его правую часть (по цепи база-коллектор). В хороших транзисторах большая часть тока, протекающего через эмиттер, доходит до коллектора.

Произведем простой расчет. Управляющий ток  $I_{\text{ВХ}}$  создает на входном сопротивлении  $R_1$  падение напряжения

$$V_{\text{ВХ}} = I_{\text{ВХ}} R_1. \quad (4.22)$$

Выходящий ток  $I_{\text{ВЫХ}}$  вызывает на сопротивлении  $R_2$  появление выходного напряжения

$$V_{\text{ВЫХ}} = I_{\text{ВЫХ}} R_2. \quad (4.23)$$

Отношение выходного к входному напряжению при  $I_{\text{ВЫХ}} = I_{\text{ВХ}}$  равно

$$\frac{V_{\text{ВЫХ}}}{V_{\text{ВХ}}} = \frac{R_2}{R_1}. \quad (4.24)$$

В транзисторных усилительных каскадах выбирают  $R_2 \gg R_1$ . Транзисторный усилительный каскад во многом напоминает ламповый. Небольшое входное напряжение  $V_{\text{ВХ}}$  управляет большим выходным напряжением  $V_{\text{ВЫХ}}$ . Источником мощности служит внешняя батарея  $E_2$ , обладающая сравнительно большой ЭДС. Эта батарея создает на переходе коллектор-база обратное напряжение, и в отсутствие управляющего тока отбираемый от нее электрический ток невелик.

### 4.3 Аморфные (стеклообразные) полупроводники

Аморфные и стеклообразные полупроводники по составу и структуре подразделяются на халькогенидные, оксидные, органические, тетраэдрические. Наиболее подробно изучены халькогенидные

стеклообразные (ХСП) и элементарные тетраэдрические (ЭТАП). ХСП получают в основном либо охлаждением расплава, либо испарением в вакууме. К ним относятся Se и Te, а также двух- и многокомпонентные стеклообразные сплавы халькогенидов (сульфидов, селенидов и теллуридов) различных металлов (например, As-S-Se, As-Ge-Se-Te, As-Sb-S-Se, Ge-S-Se, Ge-Pb-S). ЭТАП (аморфные Ge и Si) получают чаще всего ионным распылением в различных водородсодержащих атмосферах или диссоциацией содержащих их газов (в частности,  $\text{SiH}_4$  или  $\text{GeH}_4$ ) в высоочастотном разряде.

Особенности аморфных и стеклообразных полупроводников связаны с особенностями энергетического спектра электронов. Наличие энергетических областей с высокой и низкой плотностями электронных состояний – следствие ближнего порядка. Поэтому можно условно говорить о зонной структуре некристаллических веществ. Однако разупорядоченность структуры приводит к появлению дополнительных разрешенных электронных состояний, плотность которых спадает в глубь запрещенной зоны, образуя «хвосты» плотности состояний.

Электронные состояния в «хвостах» делятся на локализованные и делокализованные (токопроводящие). Резкие границы между этими состояниями называются краями подвижности, расстояние между ними называется запрещенной зоной (или щелью) по подвижности. Максимумы плотности, обусловленные дефектами структуры, могут возникать внутри щели и перекрываться друг с другом, как и сами «хвосты». На рисунке показаны общепринятые модели зонной структуры аморфных полупроводников: модель Мотта-Дэвиса (в середине) и модель Коэна-Фрицше-Овшинского (справа).

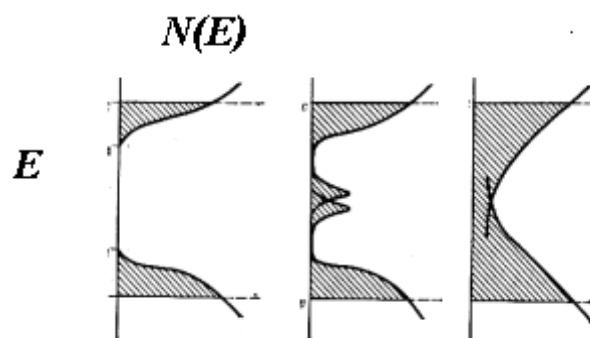


Рис. 4.12. Виды зонной структуры аморфных полупроводников.

В соответствии с таким многообразием видов зонной структуры в аморфных полупроводниках имеется больше механизмов проводимости, которые различаются температурными зависимостями. Это и обуславливает

повышенный интерес к таким соединениям в последнее время, так как они позволяют получить полупроводники со свойствами гораздо более пригодными для приложений, чем обычные кристаллические полупроводники.

#### **4.4 Полупроводниковые структуры пониженной размерности**

Квантовая механика – это фундаментальная наука, изучающая свойства мельчайших частиц вещества. Ее законы описывают поведение электронов, атомов или молекул и кажутся весьма странными, необъяснимыми с точки зрения здравого смысла. То, что справедливо в мире обычных тел, с которыми мы имеем дело в технике или повседневной жизни, нередко оказывается неверным в мире атомов.

До недавнего времени инженеры - разработчики электронных приборов в своих расчетах использовали только законы классической физики. И это было вполне оправданно, поскольку, например, в обычном кинескопе телевизора электроны движутся так же, как классические материальные точки – миллиардные шары или мячи. В сложнейшем микропроцессоре компьютера движение микроскопических электронов также подобно движению классических тел. Однако ситуация меняется. Логика развития современной полупроводниковой электроники такова, что интегральные схемы становятся все более сложными и объединяют все большее число элементов. До сих пор изготовителям интегральных схем удавалось увеличивать плотность размещения транзисторов, диодов и других элементов за счет уменьшения их размеров. В недалеком будущем эти размеры станут порядка нескольких долей микрона. В тот момент, когда это произойдет, описание на языке классической физики потеряет всякий смысл и создатели электронных приборов будут вынуждены обратиться к квантовой механике.

К настоящему моменту уже накоплен большой опыт в разработке приборов, действие которых основано на квантовомеханических принципах. Такие полупроводниковые структуры имеют размеры в несколько нанометров или несколько десятков ангстрем. Хотя указанные размеры еще превышают размеры настоящих атомов, электроны в этих структурах ведут себя как квантовые объекты. Можно выделить три основных типа микроструктур: квантовые ямы, нити и точки. Изучение этих структур не только открывает новые страницы электронной инженерии, но и сопровождается открытиями фундаментального характера.

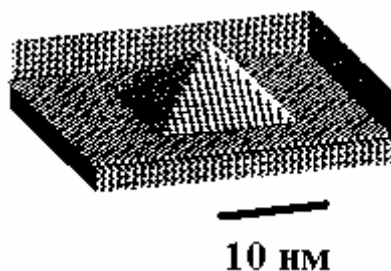


Рис. 4.13. Схематичное изображение квантовой точки, получаемой в реальных экспериментах.

Полупроводниковые **квантовые точки** представляют собой гигантские молекулы размерами порядка нанометра, состоящие из  $10^3 - 10^5$  атомов, созданные на основе обычных неорганических полупроводниковых материалов Si, InP, CdSe и т.д. Они больше обычных для химии традиционных молекулярных скоплений, но меньше структур, которые производятся современными литографическими средствами электронной промышленностью. На Рис. 4.13 показано схематичное изображение квантовой точки, получаемой в настоящее время в лабораторных условиях.

В квантовой точке движение ограничено в трех направлениях и энергетический спектр полностью дискретный, как в атоме. Поэтому квантовые точки называют еще искусственными атомами. Размеры квантовых точек (можно говорить также о квантовых ящиках) порядка нескольких нанометров. Подобно настоящему атому, квантовая точка может содержать один или несколько свободных электронов. Если один электрон, то это как бы искусственный атом водорода, если два – атом гелия и т.д.

Исторически первыми квантовыми точками были микрокристаллы [селенида кадмия CdSe](#). Электрон в таком микрокристалле чувствует себя как электрон в трёхмерной [потенциальной яме](#), он имеет много стационарных уровней энергии с характерным расстоянием между ними (точное выражение для уровней энергии зависит от формы точки). Аналогично переходу между уровнями энергии атома, при переходе между энергетическими уровнями квантовой точки может излучаться [фотон](#). Возможно также забросить электрон на высокий энергетический уровень, а излучение получить от перехода между более низколежащими уровнями ([люминесценция](#)). При этом, в отличие от настоящих атомов, **частотами переходов легко управлять**, меняя размеры кристалла. Собственно, наблюдение люминесценции кристаллов селенида кадмия с частотой люминесценции определяемой размером кристалла и послужило первым наблюдением квантовых точек.

В настоящее время множество экспериментов посвящено квантовым точкам, сформированным в двумерном электронном газе. В двумерном электронном газе движение электронов перпендикулярно плоскости уже ограничено, а область на плоскости можно выделить с помощью затворных металлических электродов, накладываемых на гетероструктуру сверху. Квантовые точки в двумерном электронном газе можно связать туннельными контактами с другими областями двумерного газа и изучать проводимость через квантовую точку.

---

### Контрольные вопросы

1. Объясните как вычисляется концентрация электронов в зоне проводимости собственного полупроводника.
  2. Какова зависимость этой концентрации от температуры?
  3. Докажите, что уровень Ферми в собственном полупроводнике действительно расположен в середине запрещенной зоны.
  4. Как влияет температура на концентрацию свободных электронов в примесных полупроводниках?
  5. В какой из половин запрещенной зоны находится уровень Ферми в полупроводниках *n* и *p*-типов?
  6. В чем проявляется закон действующих масс носителей заряда в полупроводнике?
  7. Объясните, как, используя график температурной зависимости удельной проводимости примесного полупроводника, можно определить ширину запрещенной зоны полупроводника.
  8. Используя зонную схему, объясните механизм физических процессов, происходящих в *n-p*-переходе.
  9. Изобразите пространственное распределение зарядов и энергетические диаграммы *n-p*-перехода для следующих случаев: а) внешнее напряжение отсутствует; б) прямое смещение перехода; в) обратное смещение перехода.
  10. Объясните работу туннельного диода.
  11. Пользуясь зонной схемой, объясните, как работает транзистор *n-p-n* типа.
-

## 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Все вещества, существующие в природе, являются магнетиками, т.е. обладают магнитными свойствами. Такая универсальность магнитных свойств вытекает из того, что электроны атомов участвуют, причем двумя способами, в создании собственного магнитного поля. Во-первых, электрон сам обладает определенными магнитными свойствами, у него есть спиновый магнитный момент и, во-вторых, электроны образуют вокруг ядра атома, «облако», создающее орбитальный магнитный момент. В настоящее время магнетизм представляет собой широкую научную область, а магнитные материалы нашли разнообразные практические применения.

### 5.1. Диамагнетизм и парамагнетизм

#### Классификация магнетиков

Одной из основных характеристик любого магнетика является намагниченность  $\vec{M}$ , представляющая собой магнитный момент единичного объема:

$$\vec{M} = \frac{1}{\Delta V} \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (5.1)$$

Магнитные моменты  $\mu_i$  – это, прежде всего, магнитные моменты атомов, обусловленные их орбитальным и собственным магнитными моментами.

Намагниченность является векторной величиной. Она связана с индукцией  $B$  (или напряженностью  $H$ ) магнитного поля:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} = \frac{1}{\mu\mu_0} \chi \vec{B}. \quad (5.2)$$

Здесь  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м – магнитная постоянная. Величина  $\mu$ , получила название относительной магнитной проницаемости среды. Величину  $\chi$  называют магнитной восприимчивостью. Для многих веществ  $\chi$  и  $\mu$  являются скалярными величинами.

Магнитная восприимчивость может быть как положительной, так и отрицательной. Если  $\chi < 0$ , то вектор  $\vec{M}$  антипараллелен вектору  $\vec{H}$ . Магнетики, обладающие таким свойством, называют диамагнетиками. При  $\chi > 0$  вектор  $M$  параллелен вектору  $H$ , магнетики обладающие таким

свойством называют парамагнетиками. В большинстве случаев по модулю магнитная восприимчивость парамагнетиков превышает магнитную восприимчивость диамагнетиков. Зависимость намагниченности этих двух типов магнетиков от напряженности поля является линейной (рис. 5.1). Как в диамагнетиках, так и в парамагнетиках в отсутствие магнитного поля намагниченность равна нулю.

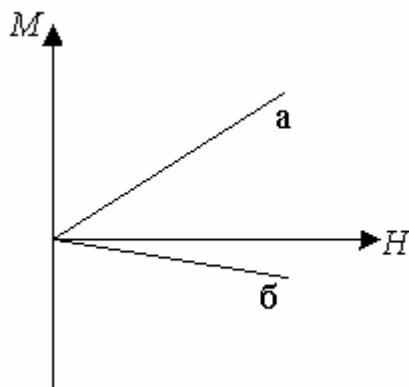


Рис. 5.1. Зависимость  $M(H)$  для: а) парамагнетиков; б) диамагнетиков

Однако линейная зависимость  $M$  от  $H$  для парамагнетиков соблюдается лишь в области не слишком высоких  $H$ . В сильных полях зависимость  $M(H)$  выходит на насыщение и в этих веществах магнитная восприимчивость  $\chi$  оказывается зависящей от температуры

$$\chi = \frac{C_1}{T}. \quad (5.3)$$

Формула (5.3) выражает закон Кюри, а константа  $C_1$  носит название постоянной Кюри.

Кроме диа- и парамагнетиков существует большая группа веществ, обладающих спонтанной намагниченностью, т.е. имеющих не равную нулю намагниченность даже в отсутствие магнитного поля. Эта группа магнетиков получила название ферромагнетиков. Для них зависимость  $M(H)$  является нелинейной функцией и полный цикл перемагничивания описывается петлей гистерезиса. В этих веществах магнитная восприимчивость сама зависит от  $H$  (рис. 5.2).

В отличие от диа- и парамагнетиков, магнитные свойства которых определяются поведением отдельных атомов или свободных электронов, характерной особенностью ферромагнетиков является наличие в них доменов. Домены представляют собой макроскопические области, намагниченные практически до насыщения даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Спонтанная намагниченность доменов обусловлена



параллельной ориентацией магнитных моментов атомов. Отличным от нуля магнитным моментом, как правило, обладают те атомы или ионы, которые в своих электронных оболочках имеют нескомпенсированные спины (например, атомы железа на внутренней  $3d$ -оболочке имеют четыре нескомпенсированных спина). Объяснение причин спонтанной намагниченности ферромагнетиков сводится к рассмотрению природы сил, вызывающих спиновую магнитную упорядоченность.

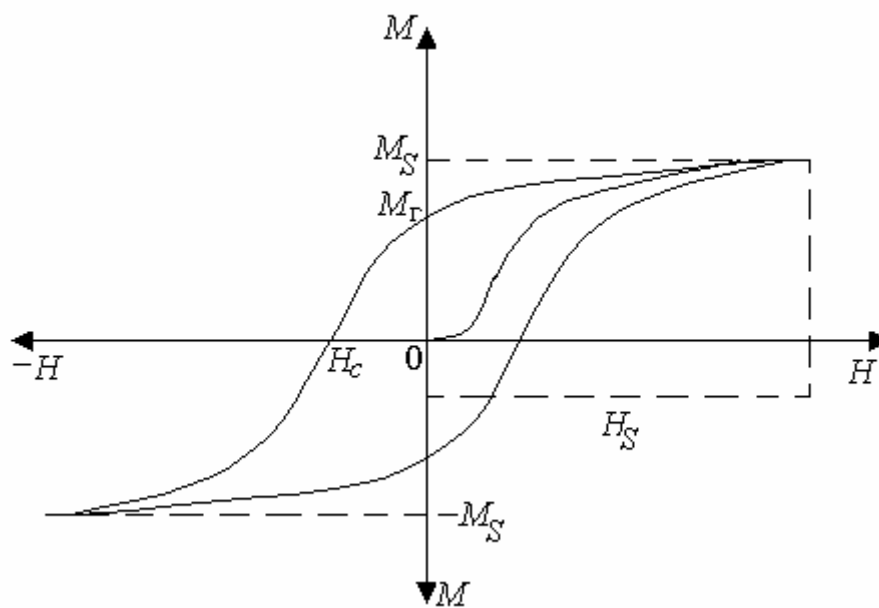


Рис. 5.2. Зависимость  $M(H)$  для ферромагнетика при перемагничивании

Следует отметить, что намагниченность  $M$  выходит на насыщение в полях гораздо меньших, чем в случае парамагнетиков. Если по достижении насыщения напряженность магнитного поля уменьшить до нуля, то у образца сохранится остаточная намагниченность  $M_T$ , которая может быть устранена полем противоположного направления  $H_c$ . Параметр  $H_c$  носит название коэрцитивной силы. Материалы, имеющие широкую петлю гистерезиса, называются магнитожесткими, они используются для изготовления постоянных магнитов. Магнитомягкие вещества обладают узкой петлей гистерезиса, их используют, например, для изготовления сердечников трансформаторов, поскольку потери при их перемагничивании в переменном поле оказываются малыми. Площадь петли гистерезиса у ферромагнетика имеет определенный физический смысл: она численно равна работе, которую нужно затратить на перемагничивание единицы объема за один цикл. Соответствующая работа  $A$  рассчитывается по формуле:

$$\frac{A}{\Delta V} = \mu_0 \int (\vec{H} d\vec{M}). \quad (5.4)$$

Таким образом, магнитные свойства магнетиков обусловлены, во-первых, магнитными свойствами отдельных атомов и молекул, во-вторых, взаимодействием их магнитных моментов между собой.

### Атомный магнетизм

Магнетизм атома характеризуют магнитным моментом  $\mu_{\text{ат}}$ , который создается электронами атома. Они участвуют в создании  $\mu_{\text{ат}}$  двояко. Во-первых, каждый электрон, вращаясь вокруг ядра, образует микроскопический замкнутый ток, который обладает орбитальным магнитным моментом  $\mu_l$ . Модуль этого момента и одна из его проекций на произвольную ось  $z$  равны:

$$\mu_l = -\mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.5)$$

$$m_{lz} = -\mu_B m_l, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l. \quad (5.6)$$

где  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$  – магнетон Бора. Он играет роль кванта магнитного момента (точнее его проекции  $\mu_z$ ). Магнитный момент  $\mu_l$  можно изобразить в виде вектора, перпендикулярного площади орбиты (рис. 5.3)

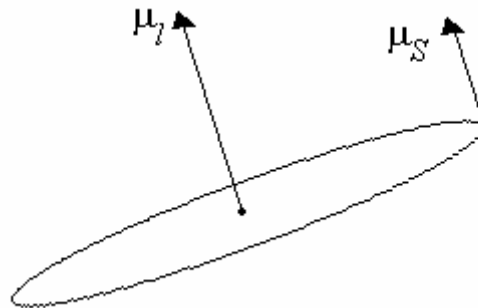


Рис. 5.3. Схематическое изображение орбитального  $\mu_l$  и спинового  $\mu_s$  магнитных моментов одноэлектронного атома

Заметим, что орбитальный механический момент электрона  $p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ .

Во-вторых, каждый электрон обладает собственным магнитным моментом, его называют спиновым и обозначают  $\mu_S$ . Модуль спинового момента и его проекция равны:

$$\mu_S = -2\mu_B \sqrt{S(S+1)}; \quad (5.7)$$

$$\mu_{S_z} = -2\mu_B m_S, \quad m_S = S, S-1, \dots -S \quad (5.8)$$

при  $S = 1/2$ ,  $m_S = +1/2$  и  $-1/2$ .

Спиновой момент электрона равен  $p_S = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ .

Таким образом, с электроном связаны две «магнитные стрелки». Отношение магнитного момента к механическому моменту электрона, выражаемое обычно в единицах  $\left(\frac{e}{2m}\right)$  называется гиромангнитным отношением  $g$ . В случае чисто спинового момента  $g_S = 2$ .

Объединяя формулы связи между  $p_i$  и  $\mu_i$  запишем:

$$\mu_{ат} = -g \frac{e}{2m} p = -g\mu_B p, \quad (5.9)$$

где для спина  $g = 2$ , а для орбитального движения  $g = 1$ .

Если свободный атом содержит несколько электронов, то их орбитальные и спиновые моменты складываются. Для легких атомов магнитные свойства будут определяться значениями квантовых чисел  $L = \sum_i l_i$  и  $S = \sum_i S_i$ , а также полного квантового числа, величина которого может принимать значения  $J = |L + S|, \dots, |L - S|$ . В этом случае  $g$ -фактор можно вычислить по формуле Ланде:

$$g = \frac{1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)}. \quad (5.10)$$

Соответствующий расчет, позволяет найти суммарный магнитный момент атома  $\mu_{ат}$  и его проекцию  $z$

$$\mu_{ат} = -\mu_B g \sqrt{J(J+1)}, \quad (5.11)$$

$$\mu_{ат z} = -\mu_B g m_J, \quad m_J = J, J-1, \dots -J.$$

Коэффициент пропорциональности  $g$  для частиц носит название гиромангнитного отношения, а для атомных электронов фактора Ланде. В

частности в синглетных состояниях ( $S = 0$ ),  $J = L$ ,  $g = 1$  и мы приходим к формулам для орбитального магнитного момента. А при  $L = 0$  ( $J = S$ ,  $g = 2$ ) – к формулам для спинового магнетизма. В других случаях возможны промежуточные значения  $1 < g < 2$ . Если атом оказывается во внешнем магнитном поле  $H_0$ , то в направлении вектора  $H_0$  можно определить проекции орбитального, спинового и суммарного моментов электронов. В этом случае вырождение по магнитным квантовым числам снимается – разным значениям  $m_L$ ,  $m_S$  и  $m_J$  отвечают разные уровни энергии.

Различным значениям квантовых чисел  $L, S, J$ , как правило, соответствуют разные энергетические уровни атомов. Набор энергетических уровней данной электронной конфигурации при фиксированных  $L$  и  $S$  и изменяющимся их взаимным расположением, т.е. изменяющимся  $J$  называется термом. Основным термом, т.е. термом с наименьшей энергией, определяется правилом Хунда. Основным является терм с наибольшим значением спина  $S$  и наибольшим значением  $L$ . При этом квантовое число  $J$  равно  $|L-S|$ , если заполнено не более половины оболочки, и равно  $|L+S|$  в остальных случаях.

Термы принято обозначать  $^{2S+1}L_J$ , так же как и для отдельных электронов, но здесь состояния с различными значениями полного орбитального момента  $L$  обозначаются не малыми, а большими буквами алфавита:

Значения квантового числа $L$	0	1	2	3
обозначение	S	P	D	F

Слева вверху буквенного символа указывается число  $2S+1$ , называемое мультиплетностью терма. Справа внизу указывается значение полного момента  $J$ .

В качестве примера рассмотрим металлический гадолиний (Gd). Атом Gd принадлежит к группе редкоземельных элементов и имеет следующую электронную структуру:

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	-	2

При кристаллизации в металлическое состояние три внешних электрона Gd (один 5d и два 6s) становятся свободными и переходят в зону проводимости, и поэтому ГЦК плотно упакованную структуру металлического Gd образуют ионы  $Gd^{3+}$  ( $4f^7 5s^2 5p^6$ ). У этого иона незаполненной остается только 4f оболочка, в которой имеется  $2(2l+1) = 2 \cdot 7 = 14$  различных квантовых состояний. В соответствии с

правилом Хунда, у семи электронов Gd спины имеют одно и то же направление. Они заполняют все семь мест, различающихся величиной проекции орбитального момента от  $-3$  до  $+3$ , так что суммарный орбитальный момент равен нулю. Таким образом, суммарный спин Gd  $S = 7/2$ , а орбитальный момент  $L = 0$ . Суммарный момент иона  $J = L + S = 7/2$ . По общепринятой терминологии: ион  $Gd^{+3}$  находится в состоянии  $2S+1S_J = 8S_{7/2}$  с суммарным магнитным моментом

$$\mu_{ат} = g\mu_B \sqrt{J(J+1)} = g\mu_B \sqrt{S(S+1)},$$

для спиновых моментов  $g$ -фактор равен 2. Таким образом, следует считать, что у иона Gd  $\mu_{эфф} = 7,94\mu_B$ .

### Природа диамагнетизма

Физическая природа диамагнетизма может быть понята на основе классической модели атома, в которой считается, что электрон движется вокруг ядра по замкнутым орбитам. Каждая электронная орбита аналогична витку с током. Согласно закону Ленца, при изменении магнитного потока, пронизывающего контур с током, в контуре возникает ЭДС индукции, в результате чего изменяется ток. Это приводит к появлению дополнительного магнитного момента, направленного так, чтобы противодействовать внешнему магнитному полю. Индуцированный магнитный момент направлен против поля.

Для вычисления диамагнитной восприимчивости рассмотрим круговую электронную орбиту радиуса  $r$ . Обозначим  $\omega_0$  угловую скорость движения электрона. Орбитальный магнитный момент (по определению)

$$\mu_{ат} = iS = -\frac{e\omega_0}{2\pi} S. \quad (5.12)$$

Здесь  $i$  – ток в контуре;  $S$  – площадь орбиты.

При наложении магнитного поля угловая скорость изменяется на  $\Delta\omega$ , что приведет к появлению диамагнитного момента:

$$\Delta\mu_{ат} = -\frac{eS}{2\pi} \Delta\omega. \quad (5.13)$$

Для нахождения индуцированного магнитного момента определим  $\Delta\omega$ . В отсутствие магнитного поля на электрон действует сила  $F_0 = m\omega_0^2 r$ , где

$m$  – масса электрона. Внесем электронную орбиту в магнитное поле, так чтобы вектор  $\vec{B}$  был перпендикулярен плоскости орбиты, при этом на электрон начинает действовать сила Лоренца –  $F_L = ev_0B$  ( $v_0$  – линейная скорость движения электрона;  $B$  – индукция поля). Результирующая центростремительная сила  $F = m\omega_1^2 r$  представляет собой сумму  $F_0 + F_L$ , или  $m\omega_1^2 r = m\omega_0^2 r + ev_0B$ . Перепишем это соотношение в виде:

$$m(\omega_1^2 - \omega_0^2)r = mr(\omega_1 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0) = ev_0B. \quad (5.14)$$

Ясно, что угловая скорость  $\omega_1$  не может сильно отличаться от  $\omega_0$ . Таким образом,

$$mr(\omega_1 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0) \approx mr\Delta\omega 2\omega_0 = ev_0B = e\omega_0 rB. \quad (5.15)$$

Отсюда: 
$$\Delta\omega = \frac{eB}{2m}. \quad (5.16)$$

Если орбита наклонена к полю: то под действием поля орбита прецессирует. Нормаль к плоскости орбиты описывает конус относительно направления  $\vec{B}$  с частотой  $\Delta\omega$ . Величина  $\Delta\omega$  получила название частоты Лармора.

Дополнительное круговое движение вокруг направления поля приводит к появлению магнитного момента:

$$\Delta\mu_{\text{ат}} = -\frac{e^2 S}{4\pi m} B. \quad (5.17)$$

Если в атоме имеется  $Z$  электронов, то

$$\Delta\mu_{\text{ат}} = -\frac{Ze^2 \pi \langle \rho^2 \rangle}{4\pi m} B = -\frac{Ze^2 \langle \rho^2 \rangle}{4m} B. \quad (5.18)$$

Здесь  $\langle \rho^2 \rangle$  – средний квадрат расстояния электронов от оси, проходящей через ядро параллельно полю. Для сферически симметричного атома  $\langle \rho^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$ . Поэтому

$$\Delta\mu_{\text{ат}} = -\frac{Ze^2 \langle r^2 \rangle}{6m} B. \quad (5.19)$$

Если в единичном объеме вещества содержится  $N$  атомов, то намагниченность

$$M = N\Delta\mu_{\text{ат}} = -\frac{NZe^2 \langle r^2 \rangle}{6m} B. \quad (5.20)$$

Отсюда для диамагнитной восприимчивости получим

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = -\frac{N\mu_0 Ze^2 \langle r^2 \rangle}{6m}. \quad (5.21)$$

Эта формула получила название формулы Ланжевена для диамагнитной восприимчивости. Из этой формулы следует, что восприимчивость не зависит от температуры и возрастает пропорционально порядковому номеру элемента. Поскольку диамагнетизм связан с орбитальным движением электронов в атомах, он присущ всем телам без исключения, т.е. является универсальным магнитным свойством. В любых веществах независимо от их агрегатного состояния или структуры, диамагнетизм присутствует. Однако он часто перекрывается более сильными магнитными эффектами – парамагнетизмом или ферромагнетизмом.

При вычислении диамагнитной восприимчивости предполагалось, что в твердом теле все электроны связаны со своими атомами. Это, очевидно, справедливо для диэлектриков. При вычислении магнитной восприимчивости твердых тел, имеющих электроны проводимости (металлы, полупроводники), наряду с восприимчивостью атомных остовов, следует учесть магнитную восприимчивость электронного газа.

### Парамагнетизм

Парамагнитные вещества характеризуются тем, что под действием магнитного поля они приобретают в направлении поля небольшую намагниченность, а их восприимчивость положительна ( $\chi = 10^{-5} \div 10^{-2}$ ). Парамагнетизм наблюдается в тех случаях, когда концентрация магнитных атомов или ионов в веществе сравнительно мала и взаимодействием между их магнитными моментами можно пренебречь. Парамагнитная восприимчивость обычно не зависит от приложенного поля, однако зависит

от температуры. В первом (высокотемпературном) приближении восприимчивость изменяется обратно пропорционально температуре (закон Кюри, 1985 г.):

$$\chi = \frac{C_1}{T}, \quad (5.22)$$

где  $C_1$  – постоянная Кюри;  $T$  – абсолютная температура. Обычно постоянную Кюри определяют из линейной зависимости обратной восприимчивости от температуры ( $\chi^{-1} = C_1^{-1}T$ ). Парамагнетизм – это свойство, проявляемое соединениями, содержащими неспаренные электроны. Это могут быть и молекула водорода, и оксид азота и многие органические свободные радикалы. Впервые теория парамагнитной восприимчивости была создана П. Ланжевеном. Рассчитаем, следуя теории Ланжевена, насколько в действительности намагнитится спиновая система.

Рассмотрим среду, содержащую  $N$  атомов в единице объема и пусть каждый атом имеет магнитный момент  $\mu_{\text{ат}}$ . Энергия «магнитного диполя»  $\mu_{\text{ат}}$  в магнитном поле с индукцией  $B$  равна:

$$E = -\vec{\mu}_{\text{ат}} \vec{B} = -\mu_{\text{ат}} B \cos \theta = -\mu_0 \mu_{\text{ат}} H \cos \theta, \quad (5.23)$$

где  $\theta$  – угол между векторами  $\vec{\mu}_{\text{ат}}$  и  $\vec{M}$ . Энергия  $U$  минимальна при  $\theta = 0$ .

Доля магнитных моментов  $dN$ , находящихся в интервале углов между  $\theta$  и  $\theta+d\theta$  равна:

$$dN = 2\pi \sin \theta d\theta \cdot f(E), \quad (5.24)$$

где  $f(E) = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$  представляет функцию распределения Максвелла-Больцмана;  $A$  – нормировочный множитель, определяемый соотношением:

$$N \equiv \int dN = 2\pi A \int_0^\pi \sin \theta \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\theta. \quad (5.25)$$

Магнитный момент вещества складывается из проекций магнитных моментов отдельных атомов на направление поля. Запишем среднее значение проекции магнитного момента:



$$\langle \mu_{\text{ат}} \cos \theta \rangle = \mu_{\text{ат}} \frac{\int_0^{\pi} \cos \theta \exp\left(\frac{\mu_{\text{ат}} B \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu_{\text{ат}} B \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta}. \quad (5.26)$$

Вычисление среднего значения приводит к следующему результату:

$$\langle \mu_{\text{ат}} \cos \theta \rangle = \mu_{\text{ат}} \left( \text{cth} \beta - \frac{1}{\beta} \right) = \mu_{\text{ат}} L(\beta). \quad (5.27)$$

Здесь  $L(\beta)$  – функция Ланжевена, а  $\beta = \frac{\mu_{\text{ат}} B}{kT}$ . Итак, результирующая намагниченность оказывается равной:

$$M = N \langle \mu_{\text{ат}} \cos \theta \rangle = N \mu_{\text{ат}} L(\beta). \quad (5.28)$$

Известно, что при  $\beta \ll 1$  (область высоких температур)  $L(\beta) \approx \frac{\beta}{3}$ . Таким образом,

$$M = \frac{N \mu_{\text{ат}}^2}{3kT} B. \quad (5.29)$$

Отсюда для парамагнитной восприимчивости получаем:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{N \mu_0 \mu_{\text{ат}}^2}{3kT}. \quad (5.30)$$

Видно, что  $\chi$  обратно пропорциональна температуре, что полностью согласуется с законом Кюри. Для постоянной Кюри получаем

$$C_1 = \frac{N \mu_0 \mu_{\text{ат}}^2}{3k}. \quad (5.31)$$

Все эти выражения получены в предположении  $\beta \ll 1$ , что соответствует случаю слабых магнитных полей и не очень низких температур. Это условие почти всегда выполняется. Только при очень сильных полях и низких температурах  $\beta \gg 1$  полученные соотношения не выполняются. Если  $\beta \rightarrow \infty$ , то  $\text{cth} \beta \rightarrow 1$ ,  $L(\beta) \rightarrow 1$  и намагниченность выходит на насыщение

$$M \rightarrow M_S = N\mu_{\text{ат}}. \quad (5.32)$$

При этом все магнитные моменты атомов ориентируются строго в направлении поля. Этот результат также согласуется с опытом.

В вышеприведенных расчетах предполагалось, что все спины могут ориентироваться в произвольных направлениях в пространстве. На самом деле вследствие пространственного квантования, они могут принимать только некоторые дискретные направления. Таким образом, для проекции магнитного момента атома на направление магнитного поля получим  $\mu_{JH} = m_J g \mu_B$ . Здесь магнитное квантовое число  $m_J$  может иметь  $2J+1$  значение:  $J, J-1, \dots, -J$ . С учетом этого среднее значение проекции магнитного момента на направление поля запишем в виде:

$$\langle \mu_{JH} \rangle = \frac{g\mu_B \sum_{m_J=-J}^J m_J \exp\left(\frac{g\mu_B B}{k_B T} m_J\right)}{\sum_{m_J=-J}^J \exp\left(\frac{g\mu_B B}{k_B T} m_J\right)}. \quad (5.33)$$

Вычислив сумму, получим следующее выражение:

$$\langle \mu_{JH} \rangle = g\mu_B J B_J \left( \frac{Jg\mu_B B}{kT} \right) = g\mu_B J B_J(\beta), \quad (5.34)$$

где введено обозначение: 
$$\beta = \frac{Jg\mu_B B}{kT}; \quad (5.35)$$

$$B_J(\beta) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} \beta - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2J}. \quad (5.36)$$

Функция  $B_J(\beta)$  – обобщенная функция Ланжевена, называемая также функцией Бриллюэна. Для намагниченности можно получить:

$$M = NgJ\mu_B B_J(\beta). \quad (5.37)$$

Если магнитный момент атома обусловлен только спином электрона (орбитального момента нет), то число возможных ориентаций момента в магнитном поле уменьшается до двух ( $L=0, J=S=\pm 1/2$ ). При этом выражение (5.37) принимает более простой вид:

$$M = Ng\mu_B \frac{1}{2} \operatorname{th} \left( \frac{g\mu_B B}{2kT} \right). \quad (5.38)$$

В случае слабых магнитных полей и не очень низких температур  $\beta \ll 1$ , получим для парамагнитной восприимчивости

$$\chi = \frac{N\mu_0\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3kT}. \quad (5.39)$$

Это выражение представляет собой закон Кюри. Как и раньше, постоянная Кюри  $C_1 = N\mu_0\mu^2 / 3k$  и только  $\mu^2$  заменено на  $\mu_B^2 g^2 J(J+1)$ . Определив из опыта  $C_1$ , можно при известных значениях  $\mu_0$ ,  $k$  и  $N$  вычислить эффективное число магнетонов Бора ( $p_{\text{эфф}}$ ), приходящихся на один атом парамагнетика:

$$p_{\text{эфф}} = g\sqrt{J(J+1)}. \quad (5.40)$$

В сильных магнитных полях и при очень низких температурах намагниченность достигает насыщения:

$$M_S = NgJ\mu_B. \quad (5.41)$$

Отсюда находим магнитный момент, приходящийся на один атом:

$$\mu_S = gJ\mu_B. \quad (5.42)$$

Помимо рассмотренного парамагнетизма, в металлах наблюдается парамагнетизм Паули, характеризуемый почти постоянной, не зависящей от температуры восприимчивостью. Это связано с тем, что электроны, имеющие вблизи поверхности Ферми кинетическую энергию, соответствующую (в пересчете на температуру) нескольким тысячам кельвинов, очень мало изменяют свое распределение во внешнем магнитном поле, поэтому при варьировании температуры магнитная восприимчивость почти не изменяется.

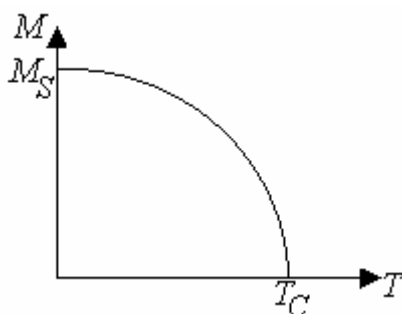
## 5.2. Магнитное упорядочение

### Метод молекулярного поля

К ферромагнетикам относятся вещества, обладающие спонтанной намагниченностью, т.е. имеющие намагниченность даже в отсутствие

внешнего магнитного поля. Единственным общим признаком для всех ферромагнетиков является наличие атомов с недостроенными  $d$  или  $f$  оболочками. Эти атомы имеют нескомпенсированные магнитные моменты, упорядоченные относительно друг друга. Для этого упорядоченного состояния не только не требуется внешнего магнитного поля, напротив оно может разрушить ферромагнитную фазу. Экспериментально установлено, что за возникновения ферромагнетизма в кристаллах ответственны именно собственные магнитные моменты электронов недостроенных оболочек. Вклад орбитальных магнитных моментов этих оболочек в намагниченность ферромагнитных материалов составляет менее десяти процентов. Спонтанное упорядочение спинов существует ниже определенной критической температуры, называемой температурой Кюри –  $T_c$ ; при температурах значительно превышающих ее магнитная восприимчивость системы подчиняется закону Кюри-Вейсса, как в обычном парамагнетике. Интересно, что связанные с фазовым переходом аномалии, например, теплоемкости, наблюдаются лишь в очень узком температурном интервале.

Качественно такую ситуацию можно описать следующим образом: при высоких температурах спины парамагнетика ориентированы случайным образом; его можно представить как магнитный аналог идеального газа. Подобно тому как межмолекулярные взаимодействия начинают проявляться при повышении давления или снижении температуры до точки конденсации, так и магнитные взаимодействия становятся заметными при уменьшении  $kT$  до уровня, сравнимого с константой взаимодействия  $J$ . В классической модели спонтанная намагниченность равна нулю при температурах выше  $T_c$ , а ниже ее увеличивается, достигая максимума (намагниченность насыщения) при  $T = 0$  (рис. 5.4).



**Рис. 5.4. Зависимость спонтанной намагниченности ферромагнетика от температуры**

Для того, чтобы объяснить существование спонтанного магнитного момента, П. Вейсс (1907 г.) высказал предположение о существовании в

ферромагнетике внутреннего молекулярного поля  $\vec{B}_{\text{внутр}}$ , которое подобно внешнему магнитному полю в парамагнетике, создает параллельную ориентацию магнитных моментов атомов при  $\vec{B}_{\text{внешн}} = 0$ . Предполагается, что

$$\vec{B}_{\text{внутр}} = \lambda \mu_0 \vec{M}. \quad (5.43)$$

**Величина  $\lambda$  получила название постоянной молекулярного поля. Таким образом, полное поле, действующее на атом в ферромагнетике:**

$$\vec{B}_{\text{полн}} = \vec{B}_{\text{внешн}} + \vec{B}_{\text{внутр}} = \vec{B}_{\text{внешн}} + \lambda \mu_0 \vec{M}. \quad (5.44)$$

**Используя формулу (5.29) и заменяя  $\vec{B}$  на  $B_{\text{полн}}$ , получим для слабых полей и не очень низких температур:**

$$M = \frac{N \mu_{\text{ат}}^2}{3kT} (B_{\text{внешн}} + \lambda \mu_0 M), \quad (5.45)$$

где  $\mu_{\text{ат}}^2 = \mu_B^2 g^2 J(J+1)$ . Отсюда для намагниченности получим:

$$M = \frac{N \mu_{\text{ат}}^2 B_{\text{внешн}}}{3k_B T \left( 1 - \lambda \mu_0 \frac{N \mu_{\text{ат}}^2}{3kT} \right)} = \frac{N \mu_{\text{ат}}^2 B_{\text{внешн}}}{3k_B \left( T - \frac{N \lambda \mu_0 \mu_{\text{ат}}^2}{3k} \right)} \quad (5.46)$$

или

$$\chi = \frac{N \mu_{\text{ат}}^2 \mu_0}{3k_B \left( T - \frac{N \lambda \mu_0 \mu_{\text{ат}}^2}{3k} \right)} = \frac{C_2}{T - \theta}. \quad (5.47)$$

Параметр

$$\theta = \frac{N \lambda \mu_0 \mu_{\text{ат}}^2}{3k}, \quad (5.48)$$

имеющий размерность температуры, называется парамагнитной точкой

Кюри,  $C_2 = \frac{N \mu_0 \mu_{\text{ат}}^2}{3k_B}$  – постоянная. Выражение (5.47) представляет собой

формулу Кюри-Вейсса. При стремлении температуры к  $\theta$  восприимчивость  $\chi$  неограниченно возрастает из-за того, что тепловое движение все меньше препятствует магнитным моментам ориентироваться в одном направлении. У парамагнетиков, в соответствии с формулой (5.39), это происходит только

при  $T \rightarrow 0$ . Следует отметить, что точка Кюри  $T_C$  определяется как температура фазового перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние, то есть это температура, ниже которой в образце устанавливается дальний магнитный порядок. В формуле Кюри-Вейсса  $\theta$  является фактически параметром и, как правило,  $\theta > T_C$ .

Рассмотрим, может ли гипотеза Вейсса при подходящих условиях привести к ферромагнетизму, т.е. к возникновению спонтанной – в отсутствие магнитного поля – намагниченности  $M$ . Полагая по формуле (5.44)  $B_{\text{внешн}} = 0$  вновь вернемся к формуле (5.28) для намагниченности

$$\frac{M}{N\mu_{\text{ат}}} = L\left(\frac{\lambda\mu_{\text{ат}}M}{kT}\right). \quad (5.49)$$

Это уравнение для спонтанной намагниченности  $M$  как функции температуры  $T$ . Его удобно решать графически. Введем обозначение

$$\eta = \frac{\lambda\mu_{\text{ат}}M}{kT}, \quad (5.50)$$

тогда

$$\frac{M}{N\mu_{\text{ат}}} = L(\eta). \quad (5.51)$$

Соотношения (5.50) и (5.51) можно рассматривать как систему уравнений. Процедура ее решения состоит в определении точки пересечения прямой линии  $\frac{M}{N\mu_{\text{ат}}} = \eta \frac{kT}{\lambda\mu_{\text{ат}}^2 N}$  с кривой, изображающей функцию

Ланжевена (рис. 5.5). Ясно, что пересечение имеет место при температурах ниже некоторой критической. Последняя соответствует ситуации, в которой указания выше прямая касается функции Ланжевена в начале координат, что приводит к выражению для критической точки Кюри (5.48). Согласно теории Вейсса ниже этой температуры существует спонтанная намагниченность. Результирующий магнитный момент единичного объема, т.е. намагниченность при  $T \rightarrow 0$  стремится к значению  $M_S = N\mu_{\text{ат}}$ .

Это означает, что все спины ориентированы параллельно, т.е. имеет место ферромагнитное упорядочение. При повышении температуры спонтанная намагниченность уменьшается, а затем исчезает при температуре Кюри (рис. 5.4).

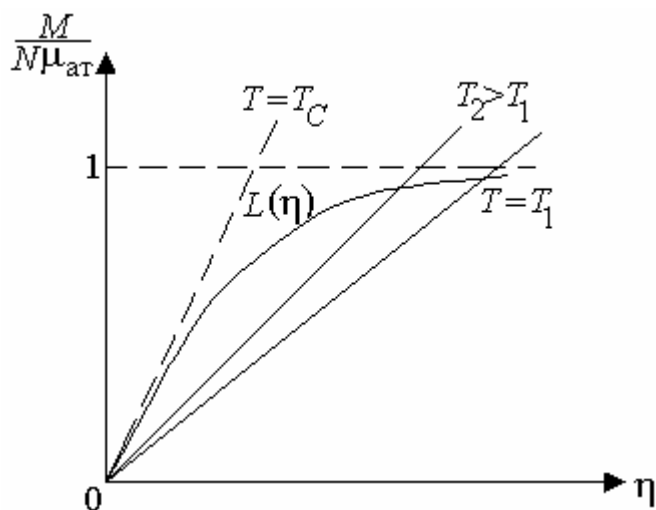


Рис. 5.5. Графический способ определения спонтанной намагниченности в теории Вейсса.  $L(\eta)$  – функция Ланжевена. Штриховая прямая, обозначенная  $T = T_C$ , касается кривой  $L(\eta)$  в начале координат

### Обменное взаимодействие

В отличие от диа- и парамагнетиков, магнитные свойства которых определяются состоянием отдельных атомов, характерной особенностью ферромагнетиков является наличие в них областей спонтанного намагничивания – доменов. Их возникновение обусловлено так называемым обменным взаимодействием электронов в атомах, которое имеет квантовую природу. В результате этого взаимодействия спиновые моменты электронов могут выстраиваться параллельно друг другу и данный элемент объема вещества приобретает отличный от нуля магнитный момент.

Термин «обменное взаимодействие» связан с моделью, предложенной Гейзенбергом, согласно которой два электрона атомов, расположенных рядом друг с другом в кристаллической решетке, нельзя считать принадлежащих каждому атому по отдельности. Подобно электронам в молекуле водорода электроны соседних атомов ферромагнетика обобществляются и принадлежат всей группе атомов в целом, а их взаимодействие необходимо рассчитывать с учетом конфигурации всей электронной оболочки, а также таких факторов, как, например, обычное кулоновское взаимодействие между электронами.

Обменная энергия обуславливает большой набор различных явлений. Ей принадлежит главная роль в образовании ковалентной химической связи в молекулах и кристаллах, например в кристаллах Ge и Si. В зависимости от знака обменной энергии в природе существуют ферромагнетики – магнитные вещества с одинаково ориентированными спинами и

антиферромагнетики, у которых спины соседних электронов антипараллельны. Эта энергия имеет важное значение во внутриядерных взаимодействиях и т.д.

Согласно расчетам, энергия системы из двух взаимодействующих электронов атомов ферромагнетика может быть представлена в виде:

$$E = 2E_0 + \frac{K + U_{\text{обм}}}{1 \pm S_0^2}, \quad (5.52)$$

где  $E_0$  – энергия двух невзаимодействующих атомов;  $K$  – энергия кулоновского взаимодействия зарядов, входящих в состав атомов;  $S_0$  – так называемый интеграл неортогональности ( $0 \leq S_0 \leq 1$ );  $U_{\text{обм}}$  – энергия обменного взаимодействия ( $K < |U_{\text{обм}}|$ ). Эта энергия связана с электрическим взаимодействием тех электронов соседних атомов, волновые функции которых перекрываются:

$$U_{\text{обм}} = -2J(\vec{S}_1 \vec{S}_2), \quad (5.53)$$

где  $\vec{S}_1$  и  $\vec{S}_2$  – результирующие спины невзаимодействующих атомов, а  $J$  – некоторый коэффициент пропорциональности, называемый обменным интегралом.

Наибольшую сложность для расчетов составляет вычисление величины обменного интеграла  $J$ ; физический смысл этого интеграла заключается в описании вероятности обмена электронами между соседними атомами. Сам обменный интеграл может быть как положительным, так и отрицательным. Знак интеграла зависит от того, какая ориентация спинов у элементов, участвующих в образовании обменной связи, будет энергетически выгодной.

Применим в качестве примера выражение (5.53) для случая молекулы водорода. Напомним, что электрон имеет спин  $S = 1/2$ . Суммарный спин двух электронов может равняться нулю или единице ( $S = 0, 1$ ). Состояние с суммарным спином нуль ( $S = 0$ ) называется синглетным. В этом состоянии спины двух электронов ориентированы в противоположные стороны. Состояние с суммарным спином единица ( $S = 1$ ) называется триплетным, в этом состоянии спины двух электронов одинаково ориентированы. Суммарный спин двух валентных электронов жестко связан с пространственным распределением электронов. Действительно, согласно принципу Паули в одной точке пространства не могут находиться одновременно два электрона в одинаковом спиновом состоянии. Это означает, что в синглетном состоянии два валентных электрона могут



находиться одновременно в пространстве между двумя атомами, а в триплетном состоянии это запрещено принципом Паули. Если обменный интеграл отрицателен ( $J < 0$ ), для энергии триплетного состояния ( $\vec{S}_1 = S_2 = 1/2$ ) имеем:

$$U_{\text{обм}}^T = -2(-|J|)\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2}|J|, \quad (5.54)$$

а в синглетном состоянии ( $S_1 = \frac{1}{2}, S_2 = -\frac{1}{2}$ ):

$$U_{\text{обм}}^S = -2(-|J|)\frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}|J|. \quad (5.55)$$

Разность энергий синглетного и триплетного состояний, равная  $-\frac{1}{2}|J| - \frac{1}{2}|J| = -|J|$ , есть фактическая энергия, связанная с переворотом спина, и равна обменному интегралу. В соответствии с рассмотренным ранее результатом, синглетное состояние молекулы водорода действительно обладает более низкой энергией.

Итак, если обменный интеграл положителен, то низшую энергию имеет симметричное состояние (простейшим примером является ферромагнитное состояние), а если он отрицателен, то низшую энергию имеет антисимметричное состояние (этот случай соответствует антиферромагнитному состоянию с антипараллельными спинами).

Из первоначальной теории Гейзенберга следуют два важнейших вывода:

1) если обменный интеграл положителен, то может возникнуть состояние самопроизвольной намагниченности – ферромагнетизм;

2) величина энергии обменного взаимодействия достаточна для возникновения ферромагнетиков с температурой Кюри порядка  $10^3$  К.

Теория позволила понять ряд опытных данных. Энергия взаимодействия электронов между собой (перекрывание электронных оболочек) как энергия взаимодействия одноименных зарядов положительна, а энергия взаимодействия ядер и электронов – отрицательна. Поэтому благоприятствовать положительному значению  $J$  будет увеличение отношения расстояния между ионами в кристалле  $a$  к радиусу электронной оболочки  $r_n$ , хотя при этом абсолютное значение  $J$  должно уменьшаться. Грубо говоря, атомы ферромагнетика должны находиться достаточно далеко

друг от друга, и эти условия действительно соблюдаются на опыте. Все ферромагнитные элементы принадлежат к числу переходных элементов, а ферромагнитные сплавы и соединения обязательно содержат в себе переходные элементы. Именно у переходных элементов имеется незаполненная электронная  $d$ -оболочка, то есть электронная оболочка с большим орбитальным числом  $l$  и неравным нулю суммарным спиновым моментом.

На рис. 5.6 показана зависимость обменного интеграла  $J$  от величины отношения постоянной решетки  $a$  к диаметру незаполненной оболочки  $2r_n$ , которая качественно правильно отражает зависимость обменного интеграла от расстояния. Ферромагнитные элементы Fe, Co, Ni: имеют наибольшее значение обменного интеграла, у гадолиния и некоторых других редкоземельных элементов значение  $\frac{a}{2r_n}$  очень велико, поэтому обменный интеграл у них хотя и положителен, но мал, и точки Кюри низкие. На основании такой схемы удастся объяснить не только ферромагнетизм Fe, Co, Ni, но и антиферромагнетизм так называемых гейслеровых сплавов, зависимость температуры Кюри от давления и т.д.

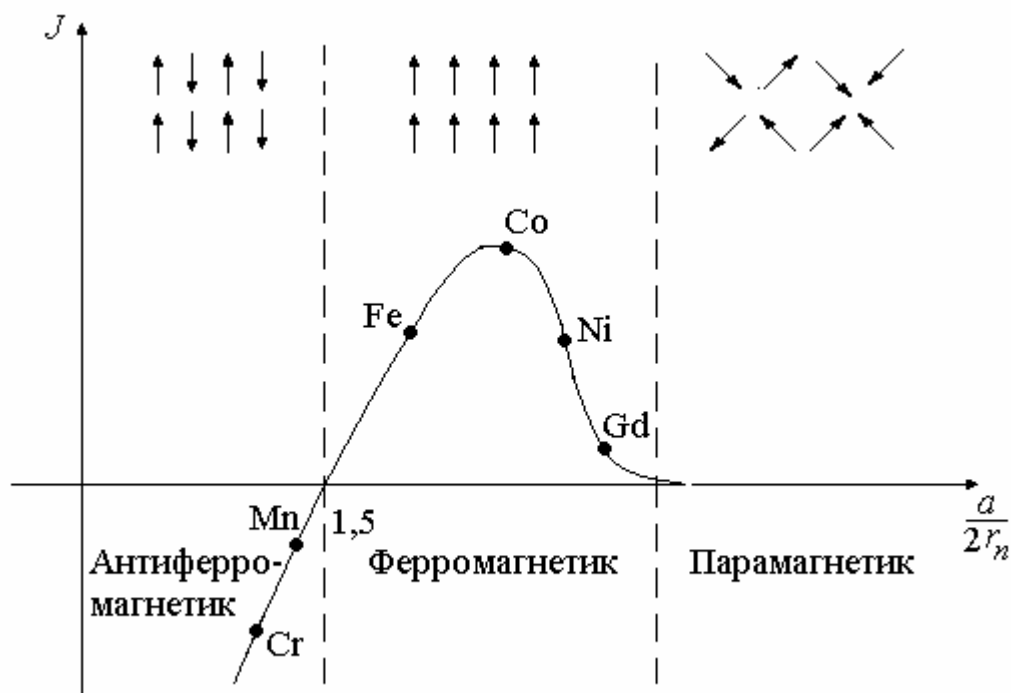


Рис. 5.6. Зависимость обменного интеграла от отношения постоянной решетки к диаметру электронной «орбиты» в  $d$ -состоянии

Так, например, марганец имеет слишком малое расстояние между атомами, но на границе с переменной знака интеграла обмена,

соответствующей  $\frac{a}{2r_n} = 1,5$ , небольшое увеличение постоянной решетки марганца должно превратить его из антиферромагнетика в ферромагнетик. Действительно, добавление к марганцу небольшого количества азота, увеличивающего постоянную решетки, приводит к появлению ферромагнетизма.

В случае нескольких взаимодействующих спинов полную обменную энергию можно записать в виде:

$$U_{\text{обм}} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j. \quad (5.56)$$

**Модель ферромагнетика, которая исходит из выражения, для этого вида энергии называется моделью Гейзенберга.**

Найдем приближенно связь между обменным интегралом  $J$  и постоянной молекулярного поля  $\lambda$ . Предположим, что рассматриваемый атом имеет  $n$  ближайших соседей, и обменное взаимодействие каждого из них с центральным атомом характеризуется величиной  $J$ . Для более далеких соседей будем считать  $J$  равным нулю. Обменное взаимодействие очень быстро убывает с увеличением расстояния между атомами. Найдем энергию  $U_{\text{пер}}$ , требуемую для переворота данного спина в присутствии всех других спинов. Эта энергия вдвое больше обменной энергии системы с какой-то определенной ориентацией спина, так как  $U_{\uparrow\uparrow} = -U_{\uparrow\downarrow}$  (формулы (5.54) и (5.55)). Поэтому ее можно записать (пренебрегая компонентами спина  $S$  перпендикулярными к направлению средней намагниченности) в следующем виде:

$$U_{\text{пер}} \cong 2(2JnS^2) \quad (5.57)$$

где  $S$  – среднее значение  $\vec{S}$  в направлении намагниченности.

**Эту же энергию переворота спина можем записать в виде**

$$U_{\text{пер}} = 2\mu B_{\text{внутр}} = 2\mu(\lambda M_S) = 2\mu \frac{\lambda\mu}{V}, \quad (5.58)$$

где  $V$  – объем, приходящийся на один атом. Средний магнитный момент электрона, обусловленный его спином, есть  $\mu = gS\mu_B$ , а намагниченность насыщения  $M_S = \frac{\mu}{V}$ . Следовательно, для постоянной молекулярного поля получим следующее выражение:

$$\lambda = \frac{2nJV}{g^2 \mu_B^2}. \quad (5.59)$$

Так как объем, занимаемый одним атомом, равен  $V = \frac{1}{N}$ , где  $N$  – концентрация атомов (число атомов в единице объема), то, с учетом формулы (5.47), получаем:

$$J = \frac{3k\theta}{2nS(S+1)}. \quad (5.60)$$

Это выражение дает связь между обменным интегралом  $J$  и температурой Кюри  $\theta$ . Полученная формула носит оценочный характер, так как не учитывает ряд факторов.

Существует несколько типов обменных взаимодействий. Обменное взаимодействие электронов соседних ионов получило название прямого обмена. Это взаимодействие с перекрытием зарядового распределения различных магнитных ионов с недостроенными  $d$  или  $f$  оболочками. Однако модель прямого обменного взаимодействия редко оправдывается на опыте, так как в ней использованы очень жесткие предположения. Кроме того, во многих сплавах и химических соединениях «магнитные ионы» отделены друг от друга немагнитным ионом (т.е. ионом, у которого все электронные оболочки заполнены полностью), в этом случае обменное взаимодействие может осуществляться через электроны общего для них немагнитного иона. Такой вид обменного взаимодействия получил название косвенного или сверхобменного взаимодействия (рис. 5.7).

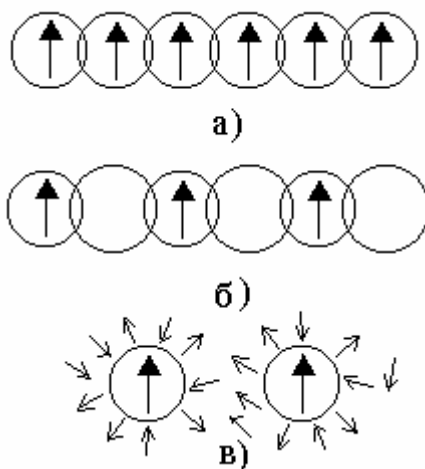


Рис. 5.7. Схематическое изображение: а) прямого обмена, б) сверхобмена, в) косвенного обмена

Кроме прямого обмена и сверхобмена к ферромагнетизму может привести косвенный обмен локализованных электронов через электроны проводимости. Косвенный обмен наиболее характерен для редкоземельных металлов и сплавов.

Итак, условиями, благоприятными для возникновения ферромагнетизма, являются:

1) наличие локализованных магнитных моментов, например, в атомах с недостроенными  $d$  или  $f$  оболочками;

2) обменный интеграл должен быть положительным;

3) плотность состояний в  $d$  или  $f$  зонах должна быть велика, для того, чтобы возрастание кинетической энергии, связанной с заполнением электронами более высоких свободных уровней (принцип Паули), не превысило уменьшения энергии за счет обменного взаимодействия.

### **Антиферромагнетизм и ферримагнетизм**

Кроме ферромагнетиков существует большая группа магнитоупорядоченных веществ, в которых спиновые магнитные моменты атомов с недостроенными оболочками ориентированы антипараллельно и компенсируют друг друга. Такая ориентация спиновых магнитных моментов, как отмечалось ранее, возникает при отрицательном обменном взаимодействии ( $J < 0$ ). Из-за такой компенсации спонтанная намагниченность в данном случае не возникает и сильного магнетизма не наблюдается. Поэтому с точки зрения классификации антиферромагнетики относятся к слабым магнетикам, а их восприимчивость по величине такого же порядка, что и у парамагнетиков. Но при этом, в отличие от парамагнетиков, спины в антиферромагнетиках ориентированы антипараллельно за счет сильного взаимодействия, вследствие чего вплоть до весьма высоких температур сохраняется их регулярное расположение. При подобном упорядочении сильное взаимодействие между спинами препятствует их ориентации вдоль приложенного магнитного поля, и поэтому соответствующая восприимчивость может оказаться даже меньше, чем у обычного парамагнетика. По мере повышения температуры упорядочение спинов постепенно нарушается и (в противоположность парамагнетика) восприимчивость возрастает. Выше некоторой температуры упорядочение спинов исчезает и устанавливается полный беспорядок, поэтому при дальнейшем росте температуры, так же как и у парамагнетика,

восприимчивость начинает убывать. Таким образом, при определенной температуре восприимчивость проходит через острый максимум, что является характерным признаком антиферромагнетизма. Эту температуру называют температурой Нееля  $T_N$ .

Если при антипараллельной ориентации локализованных магнитных моментов результирующая намагниченность кристалла равна нулю, то имеет место антиферромагнетизм. Если при этом полной компенсации магнитного момента нет, то говорят о ферримагнетизме. Различные типы магнитного упорядочения приводятся на рис. 5.8.

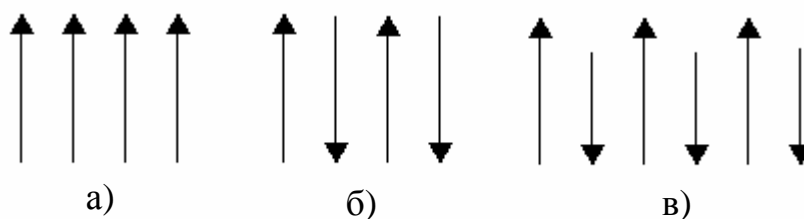


Рис. 5.8. Упорядочение спиновых моментов: а) ферромагнитное, б) антиферромагнитное, в) ферримагнитное

Наиболее типичными ферримагнетиками являются ферриты – двойные окислы металлов состава  $MO \cdot Fe_2O_3$ , где  $M$  – двухвалентный металл ( $Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ ). Ферриты имеют кубическую структуру типа шпинели  $MgAl_2O_4$ . В элементарной ячейке содержится 8 формульных единиц, т.е. 32 атома кислорода, 8 атомов двухвалентного металла  $M$  и 16 атомов трехвалентного железа. Атомы кислорода образуют плотную упаковку. Большинство ферримагнетиков относится к ионным кристаллам и поэтому обладает низкой электропроводностью. В сочетании с хорошими магнитными свойствами (высокая магнитная проницаемость, большая намагниченность насыщения и т.д.) – это важное преимущество по сравнению с обычными ферромагнетиками. Именно это качество позволило использовать ферриты в технике сверхвысоких частот, где они произвели целый переворот. Обычные ферромагнитные материалы, обладающие высокой проводимостью, здесь применяться не могут из-за очень высоких потерь на образование вихревых токов.

В заключение отметим, что обменное взаимодействие в антиферро- и ферримагнетиках является косвенным. В обменном взаимодействии принимают участие электроны магнитно-нейтральных ионов кислорода, серы и т.п., расположенных между «магнитными» ионами.

## Спиновые волны

Предполагается, что при абсолютном нуле температуры спина в ферромагнетике ориентируются строго параллельно. Такое состояние спиновой системы можно рассматривать как основное; тогда состояние, при котором один спин или более направлены в противоположную сторону, будет возбужденным.

В рамках гейзенберговских представлений об эффективном поле, связывающим зарядовую конфигурацию одного магнитного атома с конфигурацией его соседей, переворот одного спина требует дополнительной энергии  $U_{\text{пер}} \sim J_e S^2$ . Однако необходимая дополнительная энергия много меньше, если в кристалле возбуждается спиновая волна. Этим термином обозначают частичное возбуждение некоторого числа спинов, которое распространяется по системе спинов подобно волне. Таким образом, спиновые волны – это волны намагниченности. Магنون является квантом энергии спиновой волны, а возбуждение каждого магнона уменьшает полную намагниченность на один спин. Законы дисперсии для магнонов в спиновой системе ферромагнитного материала при низких температурах грубо можно сравнить с законами дисперсии для фононов при описании смещений атомов на основе волновых представлений.

Понятие спиновых волн было введено Ф. Блохом в 1930 г. Используя представление о спиновых волнах, он показал, что спонтанная намагниченность при возрастании температуры должна уменьшаться по закону

$$M = M_S \left[ 1 - A(kT / J_e)^{3/2} \right], \quad T \ll T_C. \quad (5.61)$$

где  $M$  соответствует насыщению спонтанной намагниченности при абсолютном нуле, а числовой коэффициент  $A$  определяется кристаллической структурой. Выражение (5.61) называют законом  $T^{3/2}$  Блоха, и оно хорошо описывает уменьшение  $M$  в области низких температур.

Представления о спиновых волнах получили большое распространение с тех пор, как было обнаружено резонансное поглощение на спиновых волнах в тонких ферромагнитных пленках. В таких экспериментах микроволновое (СВЧ) магнитное поле прилагалось параллельно поверхности тонкой ферромагнитной пленки, а статическое магнитное поле – перпендикулярно этой поверхности. В процессе изменения статического магнитного поля было выявлено несколько значений его напряженности, при которых наблюдалось резкое возрастание поглощения микроволн. Это поглощение связано с возбуждением таких стоячих волн, для которых на толщине пленки укладывается целое число волн. Стоячие волны образуются

из спиновых волн с такой конфигурацией спинов на поверхностях пленки, которая определяется магнитной анизотропией плоскости кристалла.

Известно, что из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов можно получить соотношение между энергией фонона и его волновым вектором. При этом было указано выполнение законов сохранения с участием энергии фонона и его квазиимпульса. Совершенно аналогично неупругое рассеяние медленных нейтронов может быть использовано для получения закона дисперсии для магнонов.

Экспериментально показано, что в отличие от энергии акустических фононов, энергия магнонов растет практически пропорционально квадрату волнового вектора магнона. Такая зависимость магнона от волнового вектора согласуется с законом  $T^{3/2}$ .

### 5.3. Магнитный резонанс

#### Классическое рассмотрение

В середине прошлого века были открыты явления, связанные с поглощением веществом энергии электромагнитных волн (ЭПР, 1944 г, Россия, г. Казань; ЯМР, 1946 г, США). Это поглощение носит резонансный характер, т.е. происходит лишь при определенном соотношении между частотой электромагнитной волны и напряженностью постоянного магнитного поля. Явления этого рода получили общее название магнитного резонанса. Магнитный резонанс наблюдается в системах различных частиц: электронов, ядер, атомов, молекул, комплексов.

Для понимания общих свойств этого физического явления рассмотрим элементарный магнитный резонанс, т.е. магнитный резонанс частицы, обладающей магнитным моментом  $\vec{\mu}$  и моментом импульса  $J$  и помещенной во внешнее магнитное поле напряженностью  $\vec{H}_0$ . В первую очередь проведем классическое рассмотрение этого явления. В магнитном поле  $\vec{H}_0$  уравнение движения магнитного момента  $\vec{\mu}$  имеет вид:

$$\frac{d\vec{\mu}(t)}{dt} = \gamma [\vec{\mu}(t) \vec{H}_0], \quad (5.62)$$

где  $\gamma = \frac{\mu}{J}$ ,  $J = \hbar I$ . Из этого уравнения следует, что магнитный момент  $\mu$  будет процессировать (совершать круговые вращения) вокруг  $H_0$  с круговой частотой  $\omega_L = \gamma H_0$ . Это явление (как отмечалось ранее) называется Ларморовской процессией. Теперь приложим перпендикулярно к



постоянному полю  $H_0$  слабо по сравнению с ним переменное электромагнитное поле  $H_1$  ( $|H_1| \ll |H_0|$ ) (рис. 5.9).

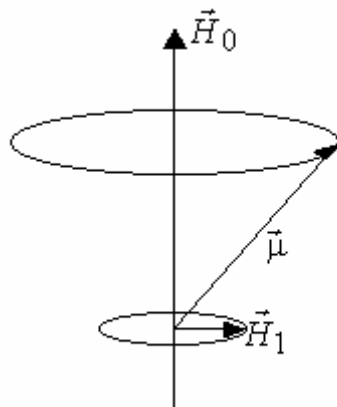


Рис. 5.9. Элементарный магнитный резонанс

Допустим, что поле  $H_1(+)$  поляризовано по кругу, т.е. вектор  $H_1(+)$  вращается с круговой частотой  $\omega_1$ . Если частота  $\omega_1$  сильно отличается от ларморовской частоты  $\omega_L$ , то поле  $H_1$  не будет оказывать существенное влияние на процессию  $\mu$ .

При совпадении частот  $\omega_1$  и  $\omega_L$  векторы  $\mu(+)$  и  $H_1(+)$  будут вращаться синхронно. Это значит, что в условиях резонанса ( $\omega_1 = \omega_L$ ) абсолютная величина дополнительного момента  $[\mu H_1]$  будет постоянной и всегда отличительна от нуля. Поэтому даже слабое поле  $H_1$  может существенно влиять на процессию и она расположится в плоскости ортогональной  $H_0$ .

Известно, что в поле  $H_0$  момент  $\mu$  имеет наименьшую энергию, если параллелен полю: отклоняясь от такой ориентации под воздействием поля  $H_1$ . Этот момент приобретает максимальную энергию, если примет направление антипараллельное полю  $H_0$  и это сопровождается поглощением энергии высокочастотного поля. Но казалось бы, как только магнитный момент частицы займет такое положение, сразу поглощение энергии прекратится. На самом деле поглощение энергии высокочастотного поля происходит постоянно и связано это с тем, что в веществе всегда имеется как взаимодействие между частицами, так и взаимодействие с окружающей средой – решеткой.

Перейдем к квантовому рассмотрению явления.

### Квантовый подход

При включении магнитного поля  $\vec{H}_0$  каждый магнитный момент приобретает дополнительную энергию  $-\vec{\mu}\vec{H}_0$ , которую называют злемановской. Гамильтониан в этом случае имеет простой вид:

$$H = -\vec{\mu}\vec{H}_0. \quad (5.63)$$

Направляя ось  $z$  вдоль приложенного постоянного магнитного поля  $H_0$ , получаем

$$H = -\gamma\hbar H_0 I_z \quad (\mu = \gamma J, J = \hbar I). \quad (5.64)$$

Собственные значения этого гамильтониана являются произведениями величины  $\gamma\hbar H_0$  собственного значения оператора  $I_z$ . Поэтому возможные значения энергии равны  $E = -\gamma\hbar H_0 m$ ,  $m = I, I - 1, \dots - I$ . Следовательно, для «магнитной» частицы со спином  $I$  в магнитном поле возникает система  $2I+1$  энергетических уровней. Схема уровней энергии для случая  $I = 3/2$ , который имеет место, например, для ядер изотопов меди  $^{63,65}\text{Cu}$  приведена на рис. 5.9. Уровни эквидистентны и расстояния между ними равны  $\gamma\hbar H_0$ .

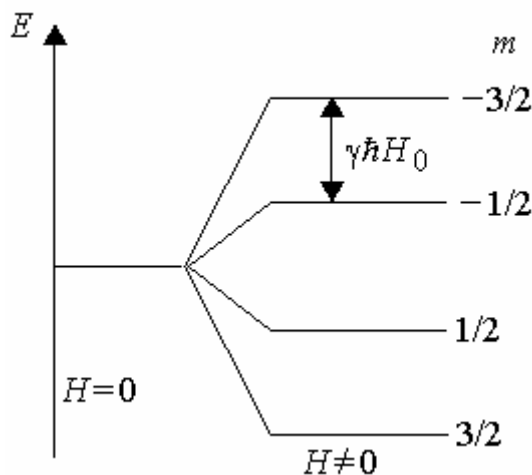


Рис. 5.9. Уровни энергии для спина  $I = 3/2$

Существование такой системы уровней энергии можно обнаружить по появлению избирательного поглощения. Для этого необходимо включить взаимодействие, вызывающее переходы между уровнями. Для удовлетворения закона сохранения энергии необходимо, чтобы это взаимодействие изменялось во времени с угловой частотой  $\omega$ , определяемой соотношением

$$\hbar\omega = \Delta E, \quad (5.65)$$

где  $\Delta E$  – разность энергий между начальным и конечным уровнями зеемановского энергетического спектра. На практике вместо вращающегося поля обычно применяют линейно-поляризованное поле той же частоты, так как такое линейно-поляризованное поле всегда можно представить в виде суммы двух противоположно вращающихся полей с вдвое меньшей амплитудой. Если эту амплитуду обозначить через  $H_x^0$ , то часть полного гамильтониана, приводящая к переходам, т.е. гамильтониан возмущения, будет иметь вид

$$H_{\text{возм}} = -\gamma\hbar H_x^0 I_x \cos \omega t. \quad (5.66)$$

Оператор  $I_x$  имеет отличные от нуля матричные элементы  $\langle m' | I_x | m \rangle$ , связывающие состояния  $m'$  и  $m$ , только при условии  $m' = m \pm 1$ . В соответствии с этим разрешены переходы только между соседними уровнями энергии, что дает

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma\hbar H_0, \quad (5.67)$$

или 
$$\omega = \gamma H_0. \quad (5.68)$$

Это соотношение дает возможность вычислить частоту по известной величине  $\gamma$ .

Заметим, что постоянная Планка не входит в последнее соотношение, определяющее условие резонанса. Это обстоятельство указывает на возможность классической интеграции явления.

Для свободных электронов в постоянном поле  $H_0 = 1$  кЭ резонансная частота равна 2,81 ГГц, а для протонов, у которых магнитный момент примерно в 2000 раз меньше, она равна 4,27 МГц.

В ансамбле частиц поглощаемая мощность, естественно, пропорциональна числу частиц, находящихся на нижнем уровне. Числа  $N_{\text{н}}$  и  $N_{\text{в}}$  частиц, находящихся на нижнем и верхнем уровнях, разделенных энергетическим интервалом  $\Delta E = \hbar\omega_0$  в условиях термодинамического равновесия связаны известной формулой Больцмана:

$$\frac{N_{\text{в}}}{N_{\text{н}}} = \exp(-\Delta E / kT). \quad (5.69)$$

Мощность, поглощаемая частицами при магнитном резонансе, пропорциональна вероятности  $W$  вынужденных переходов, разности заселенностей уровней  $\Delta N = N_{\text{н}} - N_{\text{в}}$  и энергии кванта  $\hbar\omega_0$

$$P = W(N_H - N_B)\hbar\omega_0. \quad (5.70)$$

По принципу детального равновесия вероятность прямого и обратного переходов одинаковы, т.е.

$$W_{m \rightarrow m+1} = W_{m+1 \rightarrow m} = W. \quad (5.71)$$

При обычных температурах  $\frac{\hbar\omega_0}{kT} \ll 1$ . Это означает, что заселенности уровней почти равны и можно считать  $N_B \approx \frac{N}{2}$ , где  $N = N_B + N_H$  – число частиц в системе. Поэтому  $\frac{N_H}{N_B} - 1 \cong \frac{\hbar\omega_0}{kT}$ ,  $N_H - N_B \cong N \frac{\hbar\omega_0}{2kT}$ .

Таким образом, поглощаемая мощность при магнитном резонансе определяется выражением

$$P = WN \frac{(\hbar\omega_0)^2}{2kT} = NW\gamma^2 H_0^2 \frac{\hbar^2}{2kT}. \quad (5.72)$$

Как видно из этой формулы, поглощаемая мощность  $P$  пропорциональна квадрату частоты  $\omega_0$  при постоянном внешнем поле (или квадрату напряженности поля  $H_0$  при постоянной частоте), полному числу частиц и обратно пропорциональна температуре  $T$ . Это наиболее существенные факторы, от которых зависит интенсивность сигналов индуцированных переходов. Следует иметь в виду, что вероятность индуцированных переходов  $W$  пропорциональна плотности энергии электромагнитного поля и поэтому не входит в явном виде в формулу для поглощаемой мощности.

На самом деле, при положении радиочастотности поля разность населенностей начинает уменьшаться, и в конце концов населенности выравниваются и поглощение мощности прекратится. В этом случае говорят, что возникает насыщение. Однако рассмотрение изолированных спинов представляет идеализацию, реально имеют дело со спиновой системой, взаимодействующей с окружением-решеткой. Это взаимодействие вызывает переориентацию спина, приводящую к передаче избыточной магнитной энергии другим, немагнитным степеням свободы, т.е. решетке. Такой процесс, т.е. безизлучательные переходы между двумя состояниями, называют спин-решеточной релаксацией. Под решеткой понимают все немагнитные степени свободы. Для характеристики силы связи спинов с решеткой вводится так называемое время спин-решеточной релаксации  $T_1$ .

Оно является мерой времени переноса энергии другим степеням свободы, т.е. для системы спинов является временем достижения теплового равновесия.

Итак, магнитный резонанс – это избирательное поглощение веществом электромагнитных волн определенной частоты, обусловленное изменением ориентации магнитных моментов вещества. Если поглощение энергии осуществляется ядрами, то магнитный резонанс называется ядерным магнитным резонансом (ЯМР). Магнитный резонанс, обусловленный магнитными моментами неспаренных электронов в парамагнетиках, называется электронным парамагнитным резонансом (ЭПР). В магнитоупорядоченных веществах электронный магнитный резонанс называют антиферромагнитным или ферромагнитным в зависимости от симметрии упорядочения.

ЭПР был открыт в 1944 г. в Казанском университете Завойским Е.К. Он проводил опыты с радиоволнами с длиной волны, равной нескольким дециметрам в небольших магнитных полях. В связи с развитием техники СВЧ в последнее время для наблюдения ЭПР стали использовать спектрометры, работающие на длине волны 3 см и меньше. ЭПР широко используются в современных научных исследованиях.

В заключении укажем на одно важное применение ЯМР – ЯМР томографию. При ЯМР диагностике используется сигнал резонанса протонов, концентрация которых особенно велика в мягких тканях. При опухолях и других нарушениях структуры тканей концентрация водорода меняется и сигнал резонанса усиливается или ослабляется. Метод ЯМР является важным дополнением к рентгеновской диагностике, при которой мягкие ткани видны плохо и которая более пригодна для исследования скелета.

---

### Контрольные вопросы

1. Как классифицируют вещества по магнитным свойствам?
2. Почему диамагнетики намагничиваются противоположно направлению вектора напряженности внешнего магнитного поля?
3. Как влияет температура на диамагнитную восприимчивость?
4. Как изменяется магнитная восприимчивость парамагнетиков с повышением температуры?
5. Может ли быть достигнуто магнитное насыщение парамагнитных веществ?
6. Какие свойства проявляют ферромагнетизм? Какой физический смысл имеет площадь петли гистерезиса?

7. Объясните магнитные свойства атомов.
8. Сформулируйте правило Хунда.
9. Объясните природу парамагнетизма.
10. Приведите формулировку закона Кюри.
11. Какова природа ферромагнетизма? Назовите необходимые условия для появления магнитного упорядочения.
12. С чем связано появление доменов в ферромагнетиках?
13. Приведите формулировку закона Кюри-Вейсса.
14. Как по известной температуре Кюри определить усредненную энергию обменного взаимодействия?
15. Каковы наиболее важные свойства антиферромагнетиков и ферримагнетиков?
16. Чем отличается спиновое обменное взаимодействие в ферро- и антиферромагнетиках?
17. Что такое спиновые волны?
18. В чем заключается явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР)?
19. От чего зависит поглощаемая мощность в ЯМР?
20. Каковы возможности ЯМР?

## **6. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ**

Сверхпроводимость была открыта в 1911 г. в Голландии в Лейденской лаборатории. Камерлинг Оннес, изучая зависимость электросопротивления ртути от температуры, обнаружил, что при температуре около 4 К сопротивление образца внезапно исчезло и не было обнаружено при всех достижимых температурах ниже этой. Это явление было названо сверхпроводимостью. Вскоре после открытия сверхпроводимости ртути было обнаружено, что этим свойством обладают и некоторые другие металлы: олово, алюминий, ниобий и др. Сверхпроводниками оказались и многие сплавы и интерметаллические соединения. Открытие Камерлинг Онесса положило начало широким экспериментальным поискам новых сверхпроводников и интенсивному изучению этого явления. Успех на этом пути был достигнут в 1986 г. Беднорцем и Мюллером, установившими, что керамика La-Ba-Cu-O переходит в сверхпроводящее состояние при охлаждении ниже 35 К. За это открытие, положившее начало бурному

исследованию высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), в 1987 г. они были удостоены Нобелевской премии по физике.

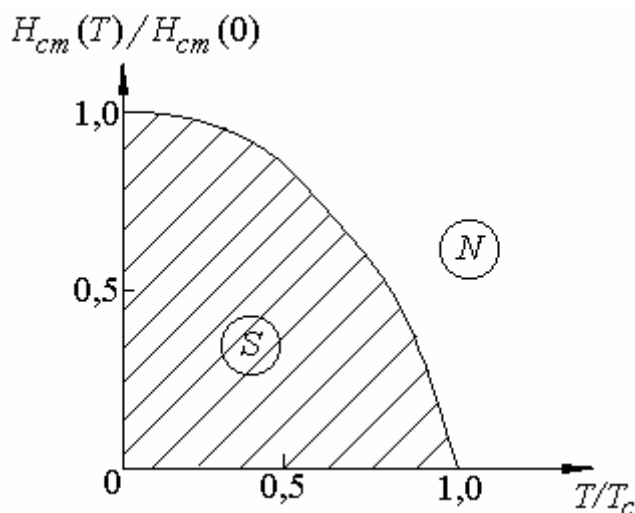
## 6.1. Основные свойства

### Критическая температура и критическое магнитное поле

Экспериментальному изучению в первую очередь подверглись электромагнитные свойства сверхпроводящего состояния. Наиболее замечательным из этих свойств является внезапное исчезновение электрического сопротивления. Температура, при которой происходит переход из нормального состояния в сверхпроводящее, называется критической и обозначается  $T_c$ . Очень скоро после открытия сверхпроводимости было обнаружено, что сверхпроводимость можно разрушить не только нагреванием образца, но и помещением его в сравнительно слабое магнитное поле. Это поле назвали критическим полем массивного материала и обозначили  $H_{cm}$  в отличие от критических полей пленок, тонких нитей, шариков и т.д. Зависимость критического поля от температуры хорошо описывается эмпирической формулой

$$H_{cm}(T) = H_{cm}(0) \left[ 1 - (T/T_c)^2 \right] \quad (6.1)$$

Здесь  $H_{cm}(0)$  – критическое поле, экстраполированное к абсолютному нулю температуры. Эта зависимость приведена на рис. 6.1. Этот рисунок, по существу, представляет собой фазовую диаграмму образца в координатах  $(H, T)$ . Любая точка на этой плоскости, лежащая в заштрихованной области, соответствует сверхпроводящему состоянию.



## Рис. 6.1. Зависимость критического поля $H_{cm}$ от температуры

### Квантование магнитного потока

Рассмотрим сверхпроводящее кольцо, по которому циркулирует сверхпроводящий ток  $I$ . Пусть электроны движутся по окружности радиусом  $r$ , со скоростью  $v$ , создавая магнитный поток  $\Phi$  через рассматриваемую окружность. Энергия этого тока  $E$  определяется через  $\Phi$  и  $I$  выражением

$$E = \frac{1}{2} I \Phi. \quad (6.2)$$

Если полное число электронов в кольце  $N$ , а период их обращения  $T$ , то  $I = Ne/T = Nev/2\pi r$ , и, таким образом,

$$E = \frac{1}{2} \frac{Nev}{2\pi r} \Phi = \frac{Nev}{4\pi r} \Phi. \quad (6.3)$$

С другой стороны, энергия этих электронов равна

$$E = N \frac{mv^2}{2}, \quad (6.4)$$

т.е.,

$$\Phi = \frac{2\pi mvr}{e} = \frac{2\pi pr}{e}. \quad (6.5)$$

Но по правилу квантования Бора момент импульса  $pr = n\hbar = n \frac{h}{2\pi}$ , где  $n$  – целое число. Это означает, что магнитный поток может принимать только дискретные значения. Кроме того, как будет показано ниже, сверхпроводящий ток – это движение не отдельных электронов, а куперовских пар с зарядом  $2e$ , а потому

$$\Phi = \frac{h}{2e} n. \quad (6.6)$$

Это формула выражает квантование магнитного потока в сверхпроводниках, причем квант магнитного потока, получивший название флюксона, есть

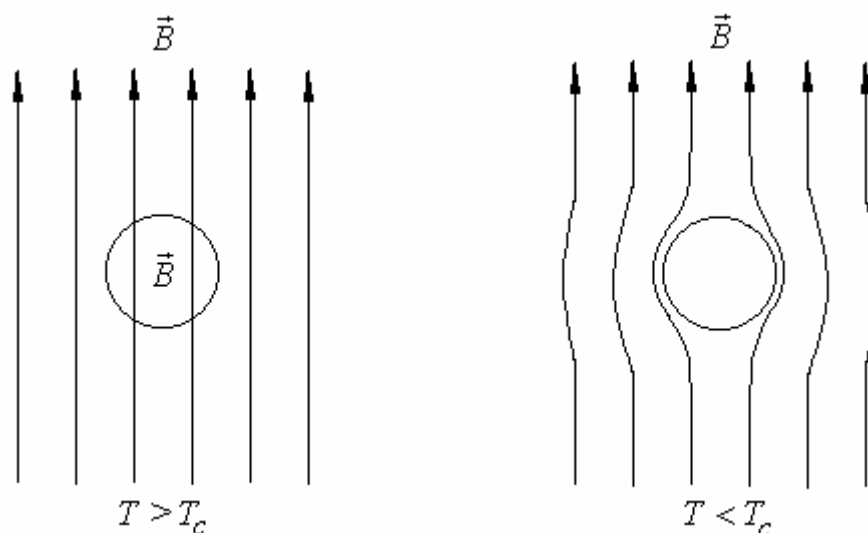
$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Вб}. \quad (6.7)$$



Экспериментально квантование магнитного потока было обнаружено практически одновременно (1961 г.) в США (Б. Дивер и В. Фербенк) и в ФРГ (Р. Долл и М. Небауэр). Следует отметить, что экспериментальное наблюдение квантования магнитного потока является сложной экспериментальной задачей.

### Идеальный диамагнетизм

В 1933 г. было обнаружено, что при температурах  $T < T_c$  магнитный поток выталкивается из образца (рис. 6.2). Таким образом, было установлено, что в сверхпроводящем состоянии образцы становятся идеальными диамагнетиками, в которых магнитная индукция  $\vec{B} = 0$ . Это явление получило название эффекта Мейсснера-Оксенфельда.



**Рис. 6.2. Выталкивание магнитного потока из сверхпроводящего образца**

Полученный результат не является просто следствием исчезновения сопротивления, хотя в идеальном проводнике ( $\rho = 0$ ) при определенных условиях может возникнуть подобный эффект.

Действительно, из закона Ома  $\vec{E} = \rho \cdot \vec{j}$  следует, что при конечном значении плотности тока  $\vec{j}$  и  $\rho \rightarrow 0$  электрическое поле в образце должно быть равно нулю. При этом условии, как видно из уравнения Максвелла,

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{B}}{dt} \quad (6.8)$$

должно быть  $\frac{d\vec{B}}{dt} = 0$ , т.е. магнитная индукция в образце должна оставаться такой, какой была до перехода в состояние с  $\rho = 0$  ( $B = \text{const}$ ). Таким образом, магнитное состояние идеального проводника при  $T < T_c$ ,  $H > 0$  зависит от его предыстории. Пусть в исходном состоянии идеальный проводник охлажден ниже критической температуры и внешнее магнитное поле отсутствует. Внесем такой идеальный проводник во внешнее магнитное поле. На поверхности проводника сразу возникает ток, создающий по правилу Ленца собственное магнитное поле, направленное навстречу приложенному, и полное поле в образце будет равно нулю (рис. 6.3а). Так как  $\vec{B} = \text{const}$ , но поскольку до внесения образца в поле  $B = 0$ , то ясно, что  $B = 0$  и после внесения в поле. Однако того же состояния (идеальный проводник при  $T < T_c$  во внешнем магнитном поле) можно достигнуть и другим путем: сначала наложить внешнее поле на образец, а затем охладить его до температуры  $T < T_c$ . Поскольку для большинства металлов (кроме ферромагнетиков) относительная магнитная проницаемость очень мало отличается от единицы, магнитная индукция внутри образца фактически равна магнитной индукции приложенного магнитного поля. После охлаждения ниже критической температуры это поле останется в образце (рис. 6.3б).

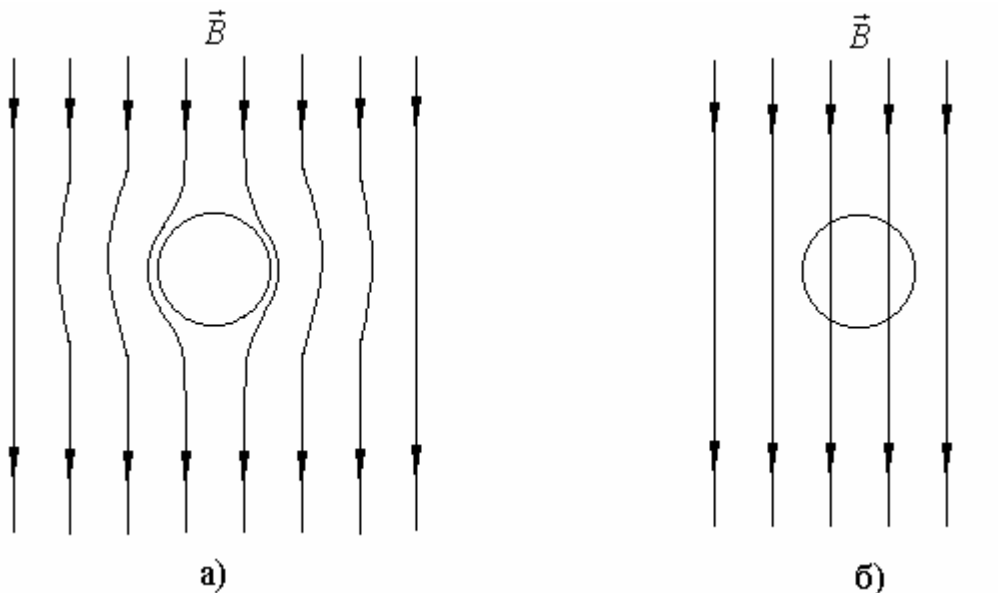


Рис. 6.3. Магнитное состояние идеального проводника при  $T < T_c$ ,  $H > 0$  зависит от предыстории: а) идеальный проводник внесен в магнитное поле при  $T < T_c$ , б) то же, но при  $T > T_c$

Мейсснер и Оксенфельд обнаружили, что при  $T < T_c$  поле в сверхпроводнике равно нулю всегда, независимо от пути перехода к условию

$T < T_c$  при наличии внешнего магнитного поля. Следует отметить, что магнитное поле не может быть вытолкнуто из всего объема сверхпроводника вплоть до самой поверхности, так как это означало бы, что на поверхности магнитное поле падает скачком от величины  $B$  до нуля. Для обеспечения такого скачка поля необходимо иметь на поверхности образца бесконечную плотность тока, что, естественно, невозможно. Следовательно, магнитное поле немного проникает в сверхпроводник: магнитное поле спадает от величины  $B$  на самой поверхности практически до нуля в тонком приповерхностном слое толщиной  $\lambda$ . Именно в этом слое текут незатухающие экранирующие токи. Величина  $\lambda$  называется глубиной проникновения и имеет обычно порядок  $10^{-5} - 10^{-6}$  см.

Следует обратить внимание, что эффект Мейсснера-Оксенфельда – это принципиально новое явление, которое не описывается классической электродинамикой. Условие  $\vec{B} = 0$  физически означает, что по поверхности сверхпроводящего образца начинает течь незатухающий ток. Ток проводимости в электродинамике определяется сторонними силами (химические источники тока, источники ЭДС, ЭДС индукции и т.д.). В эффекте Мейсснера-Оксенфельда сторонние силы отсутствуют. Поэтому возникновение упорядоченного движения электронов при этом эффекте можно рассматривать как пример самоорганизации: возникновение упорядоченного движения из хаотического. Возникающий в сверхпроводниках ток нельзя отождествлять с током проводимости и поэтому его следует называть мейсснеровским током.

Таким образом, сверхпроводники – это нечто большее, чем идеальные проводники. Кроме нулевого сопротивления они обладают еще одним фундаментальным свойством – идеальным диамагнетизмом, т.е. сверхпроводящее состояние удовлетворяет следующим уравнениям

$$\rho = 0, \vec{B} = 0. \quad (6.9)$$

### **Магнитные свойства сверхпроводников**

По своим магнитным свойствам сверхпроводники делятся на сверхпроводники первого рода и сверхпроводники второго рода. К сверхпроводникам первого рода относятся все элементы – сверхпроводники кроме ниобия. Ниобий, сверхпроводящие сплавы и химические соединения являются сверхпроводниками второго рода. Главное отличие этих двух групп сверхпроводников заключается в том, что они по-разному откликаются на внешнее магнитное поле. Эффект Мейсснера-Оксенфельда

наблюдается у сверхпроводников первого рода, проникновение в них магнитного поля не происходит до тех пор, пока напряженность поля не превысит значения  $H_c(T)$ . Если магнитное поле больше этого значения, то весь образец возвращается в нормальное состояние и имеет место полное проникновение поля. Поэтому кривая намагничивания  $B = B(H)$  будет иметь вид, изображенный на рис. 6.4.

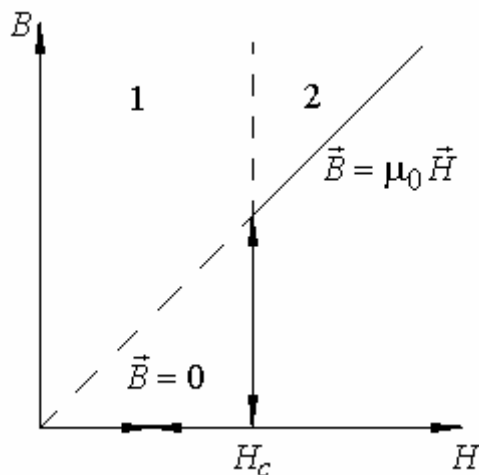
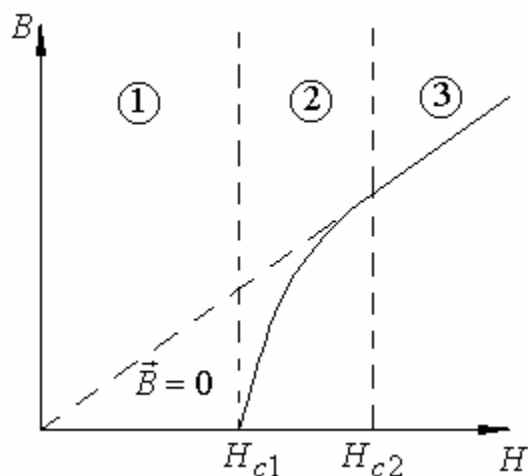


Рис. 6.4. Магнитное поле внутри сверхпроводника первого рода во внешнем магнитном поле  $H$ : 1 – сверхпроводящее, 2 – нормальное состояние

В отличие от сверхпроводников первого рода, сверхпроводники второго рода не обнаруживают эффекта Мейсснера-Оксенфельда. Магнитное поле в них проникает, но весьма своеобразно. В этих сверхпроводниках существует два критических поля  $H_{c1}(T)$  и  $H_{c2}(T)$ . При поле, меньшем нижнего критического значения  $H_{c1}(T)$ , магнитный поток не проникает в образец. Если магнитное поле превышает верхнее критическое значение  $H_{c2}(T)$ , то весь образец переходит в нормальное состояние и наблюдается полное проникновение магнитного поля. При  $H_{c1} < H < H_{c2}$  происходит проникновение магнитного потока, возникает так называемое смешанное состояние, при котором, как предположил А.А. Абрикосов, и это впоследствии было доказано экспериментально, поле проникает в сверхпроводящий образец в виде тонких вихревых нитей. Таким образом, в образце создается сложная структура из чередующихся нормальных и сверхпроводящих областей. Изменение магнитной индукции  $B$  внутри сверхпроводников второго рода показано на рис. 6.5.

Существование для сверхпроводников критического магнитного поля  $H_c$  приводит к тому, что через сверхпроводник нельзя пропускать ток, плотность которого превышает некоторое критическое значение  $j_c$ . При плотности тока, больше критической, сверхпроводимость разрушается.

Протекающий по сверхпроводнику ток создает магнитное поле. Напряженность этого поля тем больше, чем больше плотность тока. При достижении напряженности  $H_{c2}$  сверхпроводящее состояние разрушается.



**Рис. 6.5. Среднее магнитное поле в сверхпроводнике второго рода во внешнем магнитном поле  $H$ : 1 – сверхпроводящее, 2 – смешанное, 3 – нормальное состояние**

В литературе нити в сверхпроводниках второго рода часто называют вихрями, так как по своей структуре они напоминают вихри в жидкости. Сердцевина этого вихря – кор – нормальная, ее размер оценивается как характерный масштаб, на котором восстанавливается сверхпроводимость (т.е. равен длине когерентности  $\xi$ ), а вокруг этого кора текут кольцевые сверхпроводящие токи, экранирующие поле в толще сверхпроводника. Смысл длины когерентности  $\xi$  состоит в том, что любые возмущения, возникшие в какой-либо точке сверхпроводника, обязательно сказываются на свойствах сверхтекучих электронов, находящихся на расстоянии порядка или меньше  $\xi$  от этой точки. Качественно картина сверхпроводника в смешанном состоянии показана на рис. 6.6. Поскольку вихрь представляет собой по существу цилиндрическое отверстие в сверхпроводнике, магнитный поток через такое отверстие должен квантоваться, как поток через кольцо или полный цилиндр. Каждому вихрю энергетически выгодно содержать только один квант магнитного потока  $\Phi_0$ .

Существование смешанного состояния в сверхпроводниках было надежно подтверждено экспериментально. Кроме различных косвенных подтверждений существуют прямые эксперименты, поставленные немецкими физиками Эссманом и Тройблом (1967 г.). Они нанесли

тонкую органическую пленку на торцевую поверхность сверхпроводящего цилиндра из сверхпроводника второго рода и перевели его в смешанное состояние, наложив магнитное поле. Затем они напылили на торцевую поверхность слой ферромагнитного порошка. Частицы порошка оседали на поверхность более густо в местах выхода магнитных силовых линий, т.е. в центрах вихрей. Отделив затем органическую пленку от сверхпроводника и поместив ее в электронный микроскоп, они получили возможность наблюдать картину смешанного состояния в сверхпроводнике второго рода.

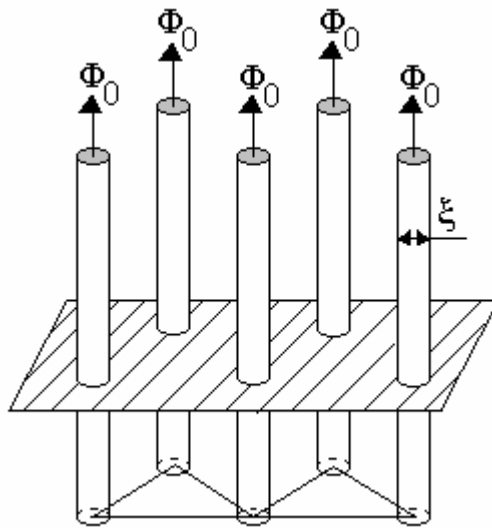


Рис. 6.6. Абрикосовские вихри в сверхпроводнике II рода в магнитном поле  $H_{c1} < H < H_{c2}$

Характерный размер, на который проникает магнитное поле в сверхпроводник от вихря, определяется глубиной проникновения  $\lambda$ . Вихри начинают проникать в сверхпроводник при значении магнитного поля больше первого критического поля, определяемого примерно как

$$H_{c1} \cong \frac{\Phi_0}{\pi\lambda^2}. \quad (6.10)$$

Вначале, когда поле слабо отличается от  $H_{c1}$ , вихрей немного, и они располагаются далеко друг от друга (на расстоянии немного больше длины когерентности). По мере увеличения магнитного поля количество вихрей растет, а расстояние между ними уменьшается, и когда оно становится равным размеру нормального кора, т.е. длине когерентности все вихри перекрываются своими нормальными корами и сверхпроводимость исчезает.

Это поле равно второму критическому полю  $H_{c2}$  и его можно оценить следующим образом

$$H_{c2} \cong \frac{\Phi_0}{\pi\xi^2}. \quad (6.11)$$

Характер поведения сверхпроводников в магнитном поле зависит от соотношения между двумя, зависящими от микроскопической структуры вещества, параметрами – длиной когерентности  $\xi$  и глубиной проникновения  $\lambda$ . Если сверхпроводящий материал таков, что  $\xi > \lambda$ , то сверхпроводимость сразу разрушается при некотором критическом поле  $H_c$ , и такие сверхпроводники называются сверхпроводниками первого рода. При обратном неравенстве ( $\xi < \lambda$ ) сверхпроводимость в магнитных полях выше первого критического поля  $H_{c1}$  начинает частично разрушаться путем проникновения в толщу сверхпроводника магнитных вихрей, и лишь в поле  $H_{c2}$  вещество полностью переходит в нормальное состояние (рис. 6.5).

Согласно решению, полученному Абрикосовым, вихри образуют регулярную решетку. Наименьшей свободной энергией обладает распределение квантов потока по углам равносторонних треугольников (рис. 6.6). Предсказанная А.А. Абрикосовым структура смешанного состояния была позднее подтверждена в экспериментальных исследованиях по упругому рассеянию нейтронов и прямыми методами, использующими технику декорирования с помощью мельчайших частиц ферромагнитного порошка, концентрирующихся вблизи вихрей.

В реальных сверхпроводящих материалах вихри магнитного потока не свободны, а закрепляются на различных неоднородностях материала, таких как дефекты кристаллической решетки, примеси, границы между областями с различной ориентацией кристаллографических осей. Закрепление вихрей называют пиннингом, и пиннирование вихрей приводит к существенным последствиям. Если пропустить электрический ток через идеальный сверхпроводник (с незапиннированной вихревой решеткой), то вихри под действием силы Лоренца начнут двигаться. Движущиеся магнитные вихри в свою очередь создают падение напряжения, и тем самым сверхпроводник оказывается в резистивном состоянии, его основное свойство – нулевое сопротивление – пропадает. Если же решетка запиннигована, то магнитное поле электрического тока до некоторых пор (пока сила Лоренца не станет превышать силу пиннинга) не сможет сдвинуть вихри и, как говорят, ток будет бездиссипативным.

## ЛЕКЦИЯ 15

### 6.2. Теоретическое рассмотрение

#### Теория Лондонов

Первой теорией, описывающей свойства сверхпроводников, была теория Лондонов, опубликованная в 1935 г. и основанная на «двухжидкостной» модели сверхпроводника. В этой модели предполагается, что в сверхпроводнике существует два типа электронов: «нормальные» с концентрацией  $n_n(T)$  и «сверхпроводящие» с концентрацией  $n_s(T)$ . Величина концентрации  $n_s$  приближается к полной концентрации  $n$ , когда температура  $T$  значительно меньше критической  $T_c$ , но падает до нуля, когда  $T$  стремится к  $T_c$ .

Лондоны получили уравнение, связывающее сверхпроводящий ток с плотностью  $\vec{j}$  и электрическое поле  $\vec{E}$ , а также уравнение для магнитного поля  $\vec{B}$ , обусловленного током  $\vec{j}$ .

Пусть в сверхпроводнике мгновенно возникло электрическое поле  $\vec{E}$ . Запишем уравнение движения для единичного объема сверхпроводящих электронов, находящихся в поле  $\vec{E}$

$$m \frac{d\vec{V}_S}{dt} = -e\vec{E}. \quad (6.12)$$

Учитывая, что плотность сверхтока  $\vec{j} = -en_S\vec{V}_S$ , имеем

$$\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{e^2 n_S}{m} \vec{E}. \quad (6.13)$$

Из этого уравнения следует, что в стационарном состоянии, когда  $d\vec{j}/dt = 0$  электрического поля в сверхпроводнике нет ( $\vec{E} = 0$ ).

Найдем связь между сверхтоком и магнитным полем в сверхпроводнике. Подставив в уравнение Максвелла (представляющее собой закон электромагнитной индукции Фарадея)

$$\text{rot}\dot{\vec{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \dot{\vec{B}}}{\partial t}, \quad (6.14)$$



$\vec{E}$  из (6.13), получим соотношение между плотностью тока  $\vec{j}$  и магнитным полем  $\vec{B}$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{4\pi}{c} \lambda^2 \text{rot} \vec{j} + \dot{\vec{B}} \right] = 0, \quad (6.15)$$

где введено обозначение:  $\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_S e^2}$ .

Уравнение (6.15) совместно с другим уравнением Максвелла

$$\text{rot} \dot{\vec{B}} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (6.16)$$

определяют магнитные поля и плотности тока, которые могут существовать в проводнике с нулевым сопротивлением. Подставив  $\vec{j}$  из (6.16) в уравнение (6.15) и учитывая тождество векторного анализа  $\text{rot} \text{rot} \vec{B} = -\Delta \vec{B} + \nabla \text{div} \vec{B}$  и то, что  $\text{div} \vec{B} = 0$ , получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \lambda^2 \Delta \dot{\vec{B}} - \dot{\vec{B}} \right] = 0, \quad (6.17)$$

или

$$\Delta \frac{\partial}{\partial t} \dot{\vec{B}} - \frac{1}{\lambda^2} \frac{\partial}{\partial t} \dot{\vec{B}} = 0. \quad (6.18)$$

Мы получили дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет поле  $\vec{B}$ . Его решением для полубесконечного образца является

$$\frac{\partial}{\partial t} \dot{\vec{B}}(x) = \frac{\partial}{\partial t} \dot{\vec{B}}(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) = \dot{\vec{B}}_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right), \quad (6.19)$$

где  $\frac{\partial}{\partial t} \dot{\vec{B}}(0) = \frac{\partial}{\partial t} \dot{\vec{B}}_0$  – значение  $\frac{\partial}{\partial t} \dot{\vec{B}}$  на поверхности проводника. Лондоны предположили, что уравнение (6.18) может описать магнитные свойства сверхпроводника, если его применить не только к  $\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}$ , но и к самому  $\vec{B}$ :

$$\Delta \vec{B} - \frac{1}{\lambda^2} \vec{B} = 0. \quad (6.20)$$

Если это так, то магнитное поле спадает внутрь сверхпроводника по закону

$$B(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right), \quad (6.21)$$

так что внутри образца поле  $\vec{B}$  будет равно нулю.

Напомним, что уравнение (6.18) было получено из (6.12). Требуемое для обоснования идеального диамагнетизма уравнение (6.18) также получено из уравнения (6.15) при более жестком условии. Выражение в квадратных скобках в уравнении (6.15) должно быть равно нулю. Это приводит к соотношению

$$\text{rot } \vec{j} = -\frac{c}{4\pi} \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}. \quad (6.22)$$

Это уравнение совместно с уравнением (6.13) известны как уравнения Лондонов. По существу, уравнения Лондонов представляют собой ограничения, наложенные на обычные уравнения электромагнетизма и введенные для согласования с экспериментальными результатами.

На рис. 6.7 показано, как поле  $\vec{B}$  проникает вглубь сверхпроводника. В соответствии с (6.21), внутри сверхпроводника поле спадает экспоненциально и на расстоянии  $x = \lambda$  достигает значения, равного  $\frac{1}{e} B_0$ .

Величина  $\lambda$  получила название лондоновской глубины проникновения. Считая, что при  $T = 0$  К все электроны становятся сверхпроводящими, т.е.

$$n_S(0) = n \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}, \text{ получим}$$

значение лондоновской глубины проникновения  $\lambda(0) \approx 10^{-6}$  см. Таким образом, при  $T \ll T_C$  магнитное поле проникает в сверхпроводник на глубину нескольких атомных слоев.

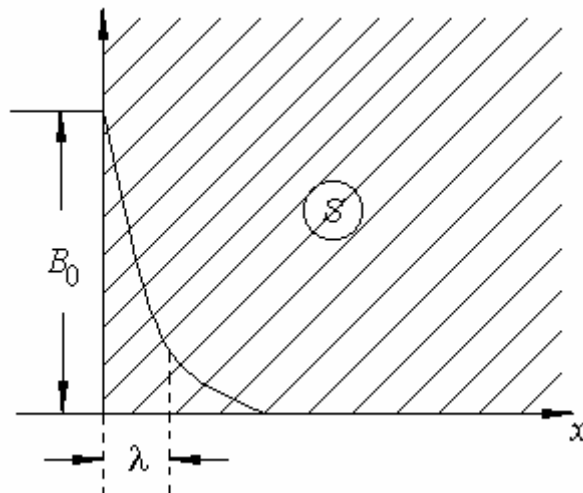


Рис. 6.7. Изменение магнитного поля у поверхности сверхпроводника

Зная характер изменения магнитного поля (6.21), из уравнения (6.16) можно получить распределение тока в сверхпроводнике

$$j = \frac{cB_0}{4\pi\lambda} \exp\left(\frac{x}{\lambda}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right). \quad (6.23)$$

Видно, что ток будет течь только в приповерхностном слое толщиной порядка  $\lambda$ , где магнитное поле отлично от нуля. Таким образом, можно констатировать, что идеальный диамагнетизм сверхпроводника является следствием возникновения поверхностных токов, текущих без сопротивления. Эти токи циркулируют так, что создаваемый ими магнитный поток внутри сверхпроводника равен по величине и противоположен по знаку потоку, создаваемому внешним магнитным полем.

Микроскопическая теория сверхпроводимости была построена Бардиным, Купером и Шриффером в 1957 г. Исходным пунктом этой теории служит наличие эффективного притяжения между электронами вблизи поверхности Ферми. Хотя прямое электростатическое взаимодействие приводит к отталкиванию, может оказаться, что за счет движения ионов кулоновское взаимодействие будет «перезэкранированным» и возникает результирующее притяжение между электронами с достаточно близкими энергиями. Это притяжение лежит в основе теории сверхпроводимости.

Взаимодействие электронов через решетку проще всего представить как результат испускания фонона одним электроном и поглощения его другим. Рассмотрим металл при  $T = 0$  К. Как взаимодействуют электроны через фононы, если при абсолютном нуле температуры никаких фононов нет?

Пусть электрон, имеющий квазиимпульс  $\vec{p}_1$  (или волновой вектор  $\vec{k}_1$ ), движется по кристаллу. В какой-то момент времени он возбудил колебание решетки (т.е. испустил фонон), а сам при этом перешел в другое состояние с квазиимпульсом  $\vec{p}'_1$  (или волновым вектором  $\vec{k}'_1$ ). В процессе испускания электроном фонона квазиимпульс сохраняется:

$$\vec{p}_1 = \vec{p}'_1 + \vec{q}, \quad (6.24)$$

где  $\vec{q}$  – квазиимпульс фонона, величина которого  $q = \frac{\hbar\omega_q}{v_{зв}}$  ( $\omega_q$  – частота фонона;  $v_{зв}$  – скорость звука). Этот фонон почти мгновенно окажется

поглощенным вторым электроном, имеющим до взаимодействия квазиимпульс  $\vec{p}_2$ . При этом,

$$\vec{p}_2 + \vec{q} = \vec{p}'_2. \quad (6.25)$$

Таким образом, в результате обмена фононами электроны из состояния  $\vec{p}_1$  и  $\vec{p}_2$  ( $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$ ) перешли в состояние  $\vec{p}'_1$  и  $\vec{p}'_2$  ( $\vec{k}'_1$  и  $\vec{k}'_2$ ). Значит произошло рассеяние электронов друг на друге. При этом

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 \quad (6.26)$$

или

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2. \quad (6.27)$$

Но рассеяние двух частиц может существовать только в том случае, если они взаимодействуют. Если возникшее за счет обмена фононами электрон-электронное притяжение превысит кулоновское отталкивание, то результатом взаимодействия между электронами будет притяжение и возникает возможность образования связанных пар электронов. При этом энергия всего коллектива электронов понизится. Возникает новое состояние электронной системы, переход в которое энергетически выгоден. Фонон, которым обмениваются электроны, называют виртуальным фононом. В отличие от реального фонона он связан с поляризацией решетки и может существовать только при переходе от одного электрона к другому. В противоположность реальным фононам виртуальные фононы не могут рассматриваться в решетке независимо от этих электронов.

В процессе испускания фонона первый электрон переходит из состояния  $\vec{k}_1$  в состояние  $\vec{k}'_1$ . Очевидно, что последнее возможно лишь вблизи поверхности Ферми, представляющей собой сферу радиуса  $k_F$  в  $\vec{k}$  пространстве. Таким образом, через фононы могут взаимодействовать через фононы лишь электроны, лежащие в достаточно узком сферическом слое  $2\Delta k$  около поверхности Ферми. Толщина этого слоя  $2\Delta k$  определяется дебаевской энергией  $\hbar\omega_D$ :

$$\frac{\Delta k}{k_F} = \frac{\hbar\omega_D}{E_F}, \quad (6.28)$$

где  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ .

Для электронов, имеющих энергию вне этого интервала, решетка движется медленно и не успевает откликнуться на поляризующее действие движущегося электрона.

### Куперовские пары

Зная, что обмен фононами может привести к притяжению электронов, Купер рассмотрел задачу о взаимодействии друг с другом двух электронов, притяжение между которыми было бы слишком слабым для образования связанного состояния, если изолировать их от других электронов. При этом считалось, что остальные электроны образуют основное состояние, т.е. в соответствии с принципом Паули заполняют всю сферу Ферми. Предполагалось, что при взаимодействии сохраняется полный импульс и спин пары.

Расчет показал, что в этом случае поведение взаимодействующих электронов резко отличается от поведения таких же электронов, если последние изолированы от всех других электронов. При наличии заполненной сферы Ферми образуется связанное состояние взаимодействующих электронов при любом сколь угодно слабом притяжении. Для образования связанного состояния из электронов, взаимодействующих в отсутствие других электронов, необходимо, чтобы притяжение было больше некоторого минимального значения. Оказалось, что наименьшей энергией связанная пара будет обладать в том случае, если составляющие ее электроны имеют антипараллельные спины и равные, но противоположно направленные импульсы. Такая пара электронов, получившая название куперовской пары, обозначается  $(\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow)$ . Если предположить, что сверхпроводимость каким-то образом связана с куперовскими парами, то естественно считать, что энергия связи пары составляет величину  $\Delta \approx k_B T_c$ , где, как и раньше,  $T_c$  – температура сверхпроводящего перехода. Учитывая соотношение неопределенностей  $\delta x \delta p \approx \hbar$ , где  $\delta p$  – разброс импульса пары,  $\delta x$  – неопределенность координаты, можно оценить размер пары. Для этого заметим, что волновая функция пары представляет собой суперпозицию одноэлектронных волновых функций с соответствующими энергиями, лежащими в области  $\Delta$  вблизи  $E_F$ . Поэтому разброс импульсов плоских волн, участвующих в образовании пары, задается условием

$$\Delta \approx k_B T_c = \delta E = \delta \left( \frac{p^2}{2m^*} \right) = \left( \frac{p}{m^*} \right) \delta p \approx v_F \delta p. \quad (6.29)$$

Таким образом,

$$\delta x \equiv \xi_0 \approx \frac{\hbar v_F}{\Delta} \approx \frac{1}{k_F} \frac{E_F}{k_B T_c}. \quad (6.30)$$

Для типичных значений  $E_F \sim 10$  эВ,  $k_F \sim 10^8$  см<sup>-1</sup> и  $T_c = 10$  К получаем  $\xi_0 = 10^{-4}$  см. Это означает, что электроны в куперовской паре разнесены на макроскопически большие расстояния порядка  $10^3 - 10^4$  периодов кристаллической решетки. Если допустить, что другие электроны тоже могут образовывать куперовские пары, то становится ясно, что при плотности электронов в металле примерно  $10^{22}$  см<sup>-3</sup> внутри области, занимаемой любой парой, т.е. внутри сферы с радиусом  $\xi_0$  окажутся центры многих миллионов других куперовских пар. Величина  $\xi_0$  получила название длины когерентности. Следует отметить, что пары нельзя представлять в виде независимых частиц, – они замысловатым образом переплетены в пространстве, что весьма существенно для стабильности состояния.

Конечно, нельзя буквально понимать, что  $\xi$  – это размер куперовской пары. Длина когерентности означает, что на расстояниях порядка  $\xi$  движение электронов скоррелировано, и это отражает возникновение связанного состояния электронов, т.е. образование куперовских пар. Состояние электронов в металле непрерывно меняется, и поэтому постоянно меняются наборы пар. В то же время, если состояние одного из электронов, входящих в пару, изменяется под действием какой-либо силы (например, под влиянием магнитного поля), то это сразу же скажется на поведении другого электрона.

### Теория Бардина-Купера-Шриффера (теория БКШ)

Бардин, Купер и Шриффер обобщили результаты Купера, полученные для взаимодействия только двух электронов, на случай когда все электроны образуют связанные пары. Согласно теории БКШ, температура сверхпроводящего перехода зависит от температуры Дебая  $\theta_D$  и плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  согласно формуле

$$T_c \approx \theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)V}\right), \quad (6.31)$$

где  $V$  – эффективный потенциал электронного притяжения. Произведение  $N(E_F)V$  является безразмерным. Оно играет роль параметра связи,

определяющего интенсивность взаимодействия электронов. В отличие от электронов, имеющих полуцелый спин, куперовские пары – это, по существу, новая частица, имеющая спин, равный нулю. Такие частицы подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Для них не существует принципа запрета Паули. Бозе частицы – бозоны обладают замечательным свойством: они в сколь угодно большом количестве могут находиться в одном состоянии, причем, чем больше их оказывается в этом состоянии, тем труднее какой-либо из частиц выйти из данного состояния. Происходит так называемая бозе-конденсация. Что же означает требование, чтобы все куперовские пары находились в одном состоянии? Это означает, что все пары должны соответствовать друг другу по всем физическим параметрам. Рассмотрим импульс пары. Суммарный импульс пары в отсутствие внешнего воздействия равен нулю. Это справедливо для каждой пары, и поэтому наше требование общей корреляции выполняется автоматически и, казалось бы, не означает, ничего нового. Однако ситуация резко изменится, если поместить всю совокупность куперовских пар в электрическое поле. В поле куперовские пары будут ускоряться, т.е. получать результирующий импульс. Из-за взаимодействия между парами этот импульс должен быть абсолютно одинаковым для всех пар. Любая куперовская пара не может обмениваться импульсом с решеткой, поскольку в этом случае пара перешла бы в другое состояние, что исключается. Конечно, электроны, образующие куперовскую пару за счет обмена виртуальными фотонами, постоянно рассеивают друг друга, но, поскольку при этом их полный импульс сохраняется, ток не изменяется. Это означает, что перенос заряда через решетку осуществляется без сопротивления.

В рамках теории БКШ объясняются многие свойства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). На спаривание электронов указывает квантование магнитного потока в ВТСП с квантом  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ , а также джозефсоновские эксперименты. Достаточно легко объясняются эффект Мейсснера и существование критических значений тока и магнитного поля. На определенное участие решетки в спаривании электронов указывает изотопический эффект. Труднее поддаются объяснению высокие значения критической температуры сверхпроводящего перехода. Объяснить существование высоких значений критической температуры можно, если допустить возможность каких-либо других механизмов спаривания электронов, кроме фононных. Однако к настоящему времени не сложилось единого мнения о том, какие это механизмы.

## ЛЕКЦИЯ 16

### 6.3. Слабая сверхпроводимость Эффекты Джозефсона

Под слабой сверхпроводимостью понимают явления в сверхпроводящих цепях, имеющих участок, в котором сверхпроводимость подавлена (имеется «слабое звено»). Джозефсон (1962 г.) впервые проанализировал ситуацию, происходящую при контакте двух сверхпроводников, разделенных очень тонким слоем нормального металла или изолятора. Это устройство называется переходом Джозефсона. Фактически рассматривалось туннелирование куперовских пар. Итак, рассмотрим переход Джозефсона (рис. 6.8).

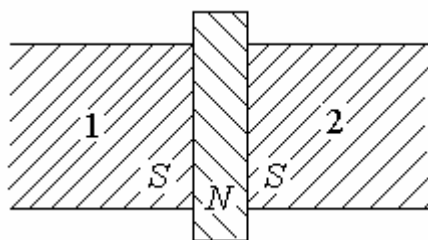


Рис. 6.8. Схема перехода Джозефсона

Пусть  $E_1$  и  $E_2$  – наименьшие энергии электронов в сверхпроводниках,  $k$  – константа связи между сверхпроводниками: если  $k = 0$ , то это единый сверхпроводник и  $E_1 = E_2$ . Переход электронов из одного сверхпроводника в другой может быть обусловлен только квантомеханическим туннелированием, через разделяющий их слой нормального металла. Для нахождения закономерностей этого процесса необходимо решить нестационарные уравнения Шредингера. Если  $\psi_1$  – волновая функция электронной пары на одной стороне перехода, а  $\psi_2$  – на другой, то уравнения принимают вид:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= E_1 \psi_1 + k \psi_2, \\ i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= E_2 \psi_2 + k \psi_1. \end{aligned} \tag{6.32}$$

Для простоты будем считать: что слой нормального металла разделяет одинаковые сверхпроводники. Так как  $\psi \psi^*$  пропорционально плотности



электронов  $\rho$ , равной нормальной плотности в сверхпроводящем материале., то  $\psi_1$  и  $\psi_2$  можно представить в виде:

$$\psi_1 = \sqrt{\rho} \exp(i\Phi_1), \quad \psi_2 = \sqrt{\rho} \exp(i\Phi_2), \quad (6.33)$$

где  $\rho$ ,  $\Phi$  – действительные функции  $r$  и  $t$ .

Приложим к переходу разность потенциалов  $V$ . Каждая электронная пара с зарядом  $q = 2e$  пересекая переход, приобретает потенциальную энергию  $qV$ . Можно считать, что пара на одной стороне имеет потенциальную энергию  $-qV/2$ , а на другой  $+qV/2$ . С учетом приложенной разности потенциалов уравнения (6.32) преобразуются к виду

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= \frac{qV}{2} \psi_1 + k\psi_2, \\ i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= -\frac{qV}{2} \psi_2 + k\psi_1. \end{aligned} \quad (6.34)$$

Подставив в первое из уравнений (6.34) выражения для  $\psi$  функций (6.33), получим

$$i\hbar \left( \frac{1}{2\sqrt{\rho}} \frac{\partial \rho}{\partial t} \exp(i\Phi_1) + i\sqrt{\rho} \frac{\partial \Phi_1}{\partial t} \exp(i\Phi_1) \right) = \frac{qV}{2} \sqrt{\rho} \exp(i\Phi_1) + k\sqrt{\rho} \exp(i\Phi_2). \quad (6.35)$$

Введем обозначение

$$\delta = \Phi_2 - \Phi_1 \quad (6.36)$$

и тогда уравнение (6.35) можно переписать в виде

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} - 2\hbar\rho \frac{\partial \Phi_1}{\partial t} = qV\rho + 2k\rho(\cos \delta + i \sin \delta). \quad (6.37)$$

Аналогичным образом второе уравнение (6.34) преобразуется к виду

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} - 2\hbar\rho \frac{\partial \Phi_2}{\partial t} = -qV\rho + 2k\rho(\cos \delta - i \sin \delta). \quad (6.38)$$

Приравнивая мнимые части обеих частей уравнения (6.37), получаем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{2k\rho}{\hbar} \sin \delta. \quad (6.39)$$

В этом выражении стоит фактически величина тока через переход, и ее можно переписать в виде

$$I = I_0 \sin \delta. \quad (6.40)$$

Полученная формула называется формулой Джозефсона (или уравнением стационарного эффекта Джозефсона) и определяет ток сверхпроводящих электронных пар через туннельный переход. Заметим, что сверхпроводящий ток определяется лишь градиентом фаз волновой функции, в формулу не входит величина приложенного на переход напряжения. Можно представить, что в области, разделяющей пленки, интерферируют когерентные токи (волны), испускаемые обоими сверхпроводниками так же как световые волны от двух когерентных источников. Поэтому суммарный ток пропорционален синусу разности фаз. Кроме того, видно, что джозефсоновский ток не может быть больше некоторого критического тока  $I_C = I_0$ , соответствующего  $\delta = \frac{\pi}{2}$ , его величина определяется как свойствами перехода, так и свойствами самих сверхпроводников. Чем выше температура, тем меньше энергетическая щель и тем меньше критический ток.

Через год после работы Джозефсона этот эффект проверил прямым экспериментом Дж. Роуэлл. В туннельных экспериментах такого рода, когда диэлектрическая прослойка очень тонка, основная трудность состоит в устранении контакта металлических обкладок из-за дефектов диэлектрика. Надо каким-то образом доказать, что наблюдаемый ток не является следствием простых закороток, а действительно является туннельным током.

Для этого Дж. Роуэлл поместил туннельный переход в магнитное поле, направленное вдоль плоскости барьера. Естественно, что магнитное поле не может влиять на закоротки и в этом случае ток практически не изменился бы. Однако даже очень слабое магнитное поле влияло на ток, причем максимальный сверхпроводящий ток  $I_C$  в магнитном поле немонотонно зависит (с периодом, равным кванту потока  $\Phi_0$ ) от величины магнитного потока  $\Phi$ , проникающего в контакт. Эта зависимость показана на рис. 6.9.

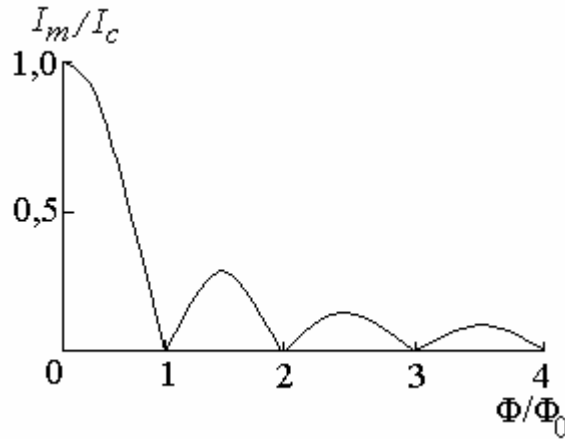


Рис. 6.9. Зависимость критического тока  $I_m$  (нормированного на критический ток при отсутствии поля  $I_c$ ) джозефсоновского контакта от величины потока внешнего магнитного поля

Как видно из рисунка, в случае, когда поток равен целому числу квантов  $\Phi_0$ , происходит компенсация токов, текущих в противоположные стороны в разных точках контакта, и результирующий критический ток оказывается равным нулю. Этот график аналогичен зависимости интенсивности света на экране на одиночной щели от расстояния до центральной точки и наглядно демонстрирует волновые свойства сверхпроводящих токов.

Вернемся к анализу уравнений (6.34), описывающих поведение сверхпроводящих пар в ( $s$ - $n$ - $s$ ) контакте. Приравнявая действительные части уравнений (6.37) и (6.38), получаем другую пару уравнений

$$-\frac{\partial\Phi_1}{\partial t} = \frac{k\rho}{\hbar} \cos\delta + \frac{qV}{2\hbar}, \quad (6.41)$$

$$\frac{\partial\Phi_2}{\partial t} = -\frac{k\rho}{\hbar} \cos\delta + \frac{qV}{2\hbar} \quad (6.42)$$

откуда следует, что

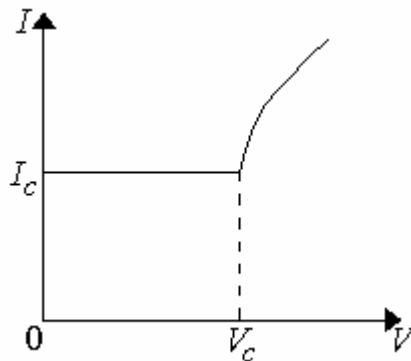
$$\frac{\partial\delta}{\partial t} = \frac{qV}{\hbar}. \quad (6.43)$$

Заметим, что заряд носителей тока равен заряду куперовской пары,  $q = 2e$ . Проанализируем полученные результаты. Из уравнения (6.43) следует, что разность фаз волновых функций по обе стороны от контакта

$\delta = \delta_0 + \frac{q}{\hbar} \int V(t) dt$ . Если приложить постоянное напряжение  $V_0$ , то выражение для тока примет вид

$$I = I_c \sin\left(\delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t\right). \quad (6.44)$$

Величина  $q/\hbar$  чрезвычайно велика ( $\approx 10^{17}$ ), и, например, напряжению величиной 1 мкВ соответствует частота 483,6 МГц. Таким образом, при приложении разности потенциалов получаем очень быстро осциллирующий ток, и фактически ток через переход не пойдет. Это так называемый нестационарный эффект Джозефсона. Вольт-амперная характеристика джозефсоновского перехода приведена на рис. 6.10.



**Рис. 6.10. Вольт-амперная характеристика джозефсоновского перехода**

Если напряжение на переход не подается, то ток может быть любой, но не выше критического значения; это – стационарный эффект Джозефсона. Но стоит только подать напряжение, как ток, согласно приведенным выше рассуждениям, становится равным нулю. При подаче на контакт внешнего напряжения, превышающего критическое  $V_c$ , переход приобретает конечное электросопротивление, но ток имеет осциллирующую составляющую с частотой  $\omega = 2eV/\hbar$ . Это – нестационарный эффект Джозефсона.

Рассмотрим другую ситуацию. Пусть к переходу, кроме постоянного напряжения, приложено слабое переменное поле:

$$V = V_0 + v \cos \omega t, \quad (v \ll V_0) \quad (6.45)$$

В этом случае разность фаз волновых функций по обе стороны от контакта

$$\delta(t) = \int (V_0 + v \cos \omega t) dt = \delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t + \frac{qv}{\hbar \omega} \sin \omega t. \quad (6.46)$$

Если учесть малость  $v$ , то приближенно

$$\sin(x + \delta x) \approx \sin x + \delta x \cos x, \quad (6.47)$$

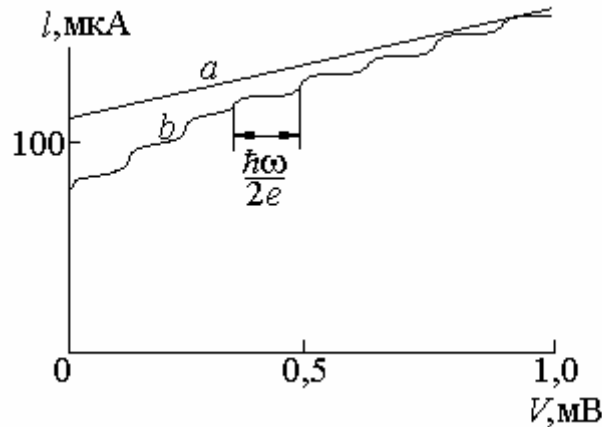
и ток через переход примет вид

$$I = I_c \sin \delta(t) = J_c \left[ \sin \left( \delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t \right) + \frac{qv}{\hbar \omega} \sin \omega t \cos \left( \delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t \right) \right]. \quad (6.48)$$

Из сказанного выше первый член в квадратных скобках равен нулю, а второй оказывается резонансным: если  $qV_0 / \hbar = \omega$ , то через контакт пойдет ток. Видно, что ( $s$ - $n$ - $s$ )-переход ведет себя под действием переменного поля как двухуровневая квантовая система, в которой переход в возбужденное состояние происходит при условии равенства энергии падающего кванта разности энергий уровней. Учитывая, что заряд  $q = 2e$ , получаем условие резонанса

$$\hbar \omega = 2eV_0. \quad (6.49)$$

Принципиальным моментом всех рассуждений является тот факт, что когда речь идет о туннелировании сверхпроводящих электронных пар, не взаимодействующих с колебаниями решетки, единственным механизмом отдачи или поглощения энергии извне (эти энергии, естественно, меньше щели) является испускание или поглощение кванта электромагнитной энергии – фотона. В случае стационарного эффекта Джозефсона разность потенциалов на переходе равна нулю, и пары туннелируют без изменения энергии из одного сверхпроводника в другой. Когда же на переходе появляется разность потенциалов, то туннелирующая пара с зарядом  $2e$  может перейти на другую сторону барьера лишь с поглощением (переход вверх) или испусканием (переход вниз) фотона. Если теперь переход поместить во внешнее высокочастотное электромагнитное поле, то, если частота этого поля совпадает с частотой джозефсоновской генерации, должен возникнуть резонанс. Оказывается, он возникает не только при совпадении частот, но и когда частота джозефсоновской генерации кратна (в целое число раз больше) частоте внешнего поля. Действительно, вольт-амперная характеристика для усредненных значений тока и напряжения имеет вид ступенчатой кривой (рис. 6.11).



**Рис. 6.11. Вольт-амперная характеристика джозефсоновского перехода:**  
 а) без внешнего высокочастотного электромагнитного поля,  
 б) высокочастотное поле включено

Расстояния по напряжению между ступеньками в точности равны  $\hbar\omega/(2e)$ . На возможность наблюдения таких ступенек указывал в своей работе Джозефсон, а впервые они были обнаружены американским ученым Шапиро, что явилось первым доказательством существования нестационарного эффекта Джозефсона. Эти ступеньки так и называются – ступеньки Шапиро. Как следует из (6.49), множитель, связывающий частоту излучения и приложенное напряжение, является удвоенная величина  $e/\hbar$  – отношение заряда электрона к постоянной Планка. Ступеньки Шапиро, возникающие на вольт-амперной характеристике джозефсоновского перехода, под действием высокочастотного поля (рис. 6.11), позволяют вместо очень слабой джозефсоновской генерации измерять частоту этого внешнего поля. Таким образом, измеряя напряжения ступенек и частоту электромагнитного излучения, можно вычислить отношение  $e/\hbar$ . Отметим, что радиочастота – одна из немногих физических величин, которые могут быть измерены с очень высокой точностью.

### Квантовый магнитометр

Стационарный эффект Джозефсона в сочетании с явлением квантования магнитного потока послужили основой для создания целого семейства сверхчувствительных измерительных приборов. Они называются «сверхпроводящие квантовые интерференционные приборы» или «СКВИДы» (по сочетанию первых букв соответствующих английских слов Superconducting Quantum Interference Devices).

Простейший квантовый магнитометр состоит из сверхпроводящего кольца, в цепи которого имеется джозефсоновский переход (рис. 6.12).

Известно, что для того чтобы возник ток в нормальном туннельном контакте, к нему надо приложить хотя бы небольшое напряжение. А в сверхпроводящем контакте это не обязательно. Если в кольце создать сверхпроводящий ток, то он сможет течь и через джозефсоновский элемент: сверхпроводящие пары будут туннелировать через тонкий слой диэлектрика. Такое явление называют стационарным (постоянным во времени) эффектом Джозефсона, в отличие от нестационарного эффекта, сопровождаемого излучением. Однако, существует, максимально допустимое для контакта значение сверхпроводящего тока (его называют критическим током контакта  $I_c$ ). При токе, большем критического, сверхпроводимость в контакте разрушается и на нем обязательно появляется напряжение (эффект Джозефсона становится нестационарным).

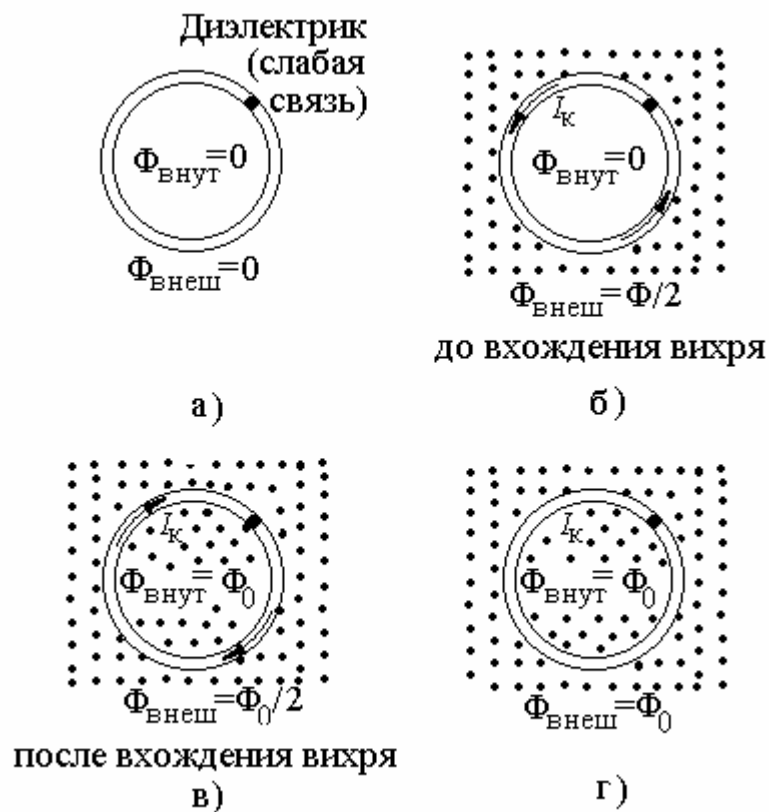


Рис. 6.12. Сверхпроводящий контур с джозефсоновским элементом во внешнем магнитном поле

Итак, при включении в сверхпроводящий контур джозефсоновского элемента не происходит полного разрушения сверхпроводимости, но в контуре появляется место, в котором сверхпроводимость ослаблена (как

говорят, возникает слабая связь). Именно на этом основано использование такого контура для точного измерения магнитных полей. Постараемся понять, как это делается.

Если бы контур был полностью сверхпроводящим (не содержал слабой связи), то магнитный поток через его площадь был бы строго постоянным. Действительно, согласно закону электромагнитной индукции всякое изменение внешнего магнитного поля приводит к возникновению ЭДС индукции  $\varepsilon_i = -d\Phi_{\text{внешн}} / dt$ , а значит, к изменению тока в контуре. Но изменяющийся ток в свою очередь порождает ЭДС самоиндукции  $\varepsilon_{is} = -Ldl / dt$ . Поскольку падение напряжения в сверхпроводящем контуре равно нулю (сопротивление равно нулю), алгебраическая сумма этих ЭДС тоже равна нулю:

$$\varepsilon_i + \varepsilon_{is} = 0, \quad (6.50)$$

или

$$\frac{d\Phi_{\text{внешн}}}{dt} + L \frac{dl}{dt} = 0. \quad (6.51)$$

Отсюда следует, что при изменении внешнего магнитного потока сверхпроводящий ток в контуре меняется так, чтобы изменение магнитного потока, создаваемого током, компенсировало изменение внешнего потока (правило Ленца). При этом полный магнитный поток через контур остается постоянным:  $\Phi = \text{const}$ . Изменить его, не переводя контур в нормальное состояние, нельзя (говорят, что в сверхпроводящем контуре магнитный поток «заморожен»).

А что произойдет, если сверхпроводящий контур содержит слабую связь? Оказывается, что магнитный поток через такой контур может меняться – через слабую связь в контур проникают кванты потока (магнитный поток сверхпроводящего тока квантуется – он равен целому числу квантов потока  $\Phi_0$ ).

Проследим, как меняются магнитный поток внутри сверхпроводящего кольца со слабой связью и величина тока в кольце при изменении внешнего магнитного поля. Пусть вначале внешнее поле и ток в контуре равны нулю (рис. 6.12а). Тогда поток внутри контура тоже равен нулю. Будем увеличивать внешнее поле – в контуре появится сверхпроводящий ток, магнитный поток которого в точности компенсирует внешний поток. Так будет продолжаться до тех пор, пока ток в контуре не достигнет критического значения  $I_C$  (рис. 6.12б). Предположим для определенности,



что в этот момент внешнее поле создает поток, равный половине кванта:  $\Phi_0 / 2$ .

Как только ток станет равным  $I_c$ , сверхпроводимость в месте слабой связи разрушится, и в контур войдет квант потока  $\Phi_0$  (рис. 6.12в). При этом отношении  $\Phi_{\text{внут}} / \Phi_0$  скачком увеличится на единицу (как говорят, сверхпроводящий контур перейдет в новое квантовое состояние). А что произойдет с током? Его величина останется прежней, но направление изменится на противоположное. Действительно, если до вхождения кванта потока  $\Phi_0$  ток  $I_c$  полностью экранировал внешний поток  $\Phi_0 / 2$ , то после вхождения он должен усиливать внешний поток  $\Phi_0 / 2$  до значения  $\Phi_0$ . Поэтому в момент вхождения кванта потока направление тока скачком меняется на противоположное.

При дальнейшем увеличении внешнего поля ток в кольце начнет уменьшаться, сверхпроводимость в кольце восстановится и поток внутри кольца будет оставаться равным  $\Phi_0$ . Ток в контуре обратится в нуль, когда внешний поток станет равным  $\Phi_0$  (рис. 6.12г), а затем он начнет течь в обратном направлении. Наконец, при значении внешнего потока  $3\Phi_0 / 2$  ток опять станет равным  $I_c$ , сверхпроводимость разрушится, войдет следующий квант потока и т.д.

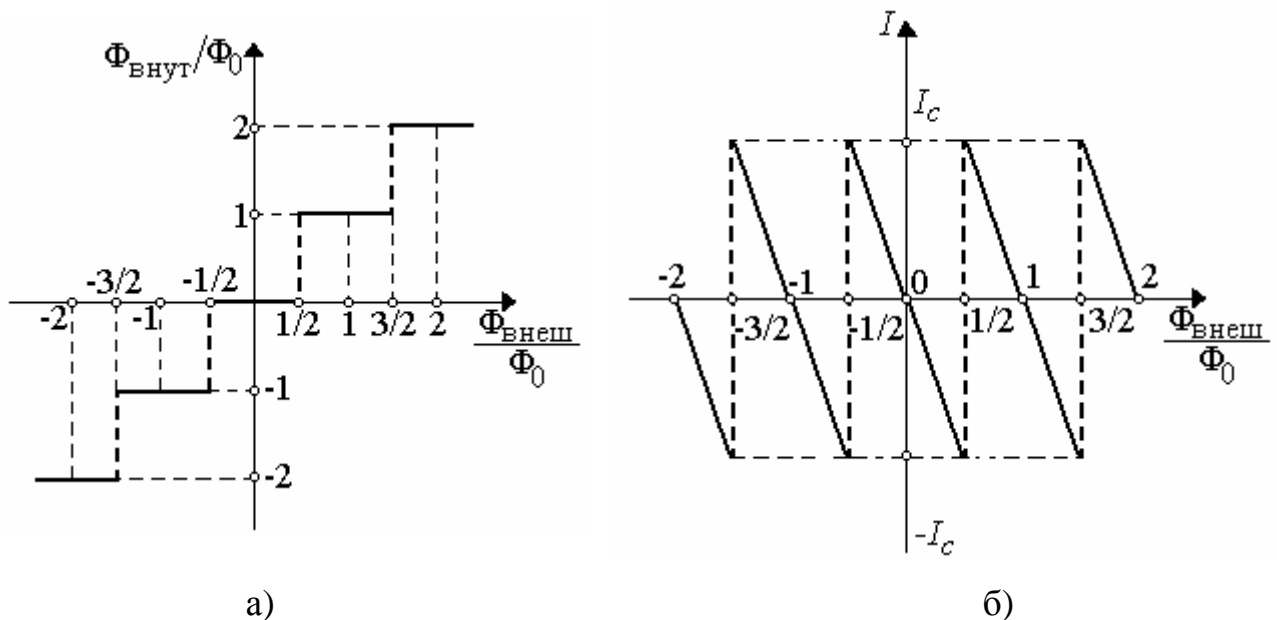


Рис. 6.13. а) зависимость магнитного потока внутри контура и б) тока в контуре от внешнего потока

Графики зависимости магнитного потока  $\Phi_{\text{внут}}$  внутри кольца и тока  $I$  в нем от величин внешнего потока  $\Phi_{\text{внешн}}$  показаны на рис. 6.13 (оба потока измеряются в естественных единицах – квантах потока  $\Phi_0$ ). Ступенчатый характер зависимости позволяет «чувствовать» отдельные кванты потока, хотя величина их очень мала (порядка  $10^{-15}$  Вб). Нетрудно понять почему. Магнитный поток внутри сверхпроводящего контура изменяется хотя и на малую величину  $\Delta\Phi = \Phi_0$ , но скачком, то есть за очень короткий промежуток времени  $\Delta t$ . Так что скорость изменения магнитного потока  $d\Phi/dt$  при этом скачкообразном характере изменения потока оказывается очень большой. Ее можно измерить, например, по величине ЭДС индукции, наводимой в специальной измерительной катушке прибора. В этом и состоит принцип работы квантового магнитометра.

Устройство реального квантового магнитометра в действительности много сложнее. Там, обычно используют не одну, а несколько слабых связей, включенных параллельно, – своеобразная интерференция сверхпроводящих токов (а точнее, соответствующих им волн, определяющих «размазывание» сверхпроводящих электронов в пространстве) приводит к повышению точности измерений (поэтому такие приборы и называются интерференционными). Например, полный ток  $I$  в кольце с двумя контактами определяется интерференцией токов, проходящих через контакты (рис. 6.14):

$$I = I_c \sin \delta_1 + I_c \sin \delta_2, \quad (6.52)$$

где  $\delta_1, \delta_2$  – скачки фаз волновых функций на переходах, а критические токи обоих контактов для простоты предполагаются одинаковыми.

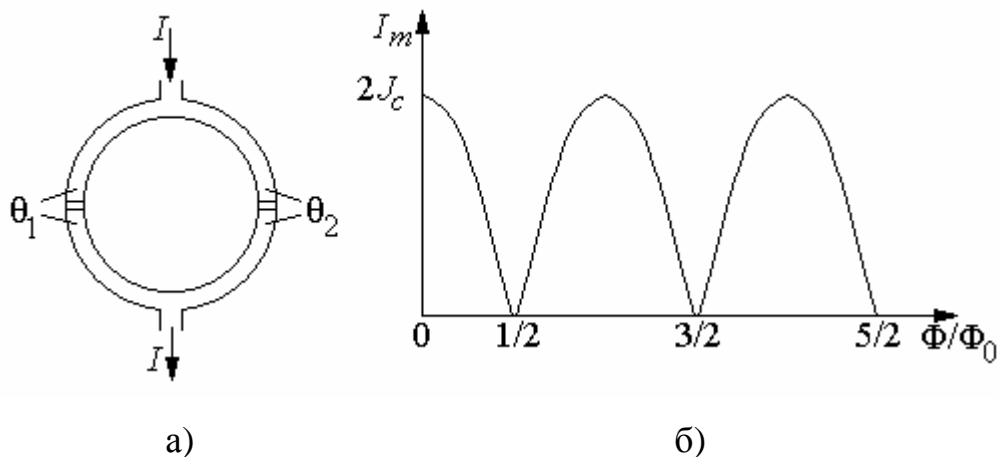


Рис. 6.14. а) схема двухконтактного интерферометра,

б) зависимость критического тока от величины магнитного потока

В результате критический ток  $I_m$  периодически зависит от внешнего магнитного поля и обращается в нуль всякий раз, когда поток равен полному числу квантов. Чувствительный элемент прибора индуктивно связывают с катушкой колебательного контура, где скачки потока преобразуются в импульсы напряжения, которые затем усиливаются.

Заметим, что в наши дни сверхчувствительные магнитометры, измеряющие магнитные поля с точностью до  $10^{-15}$  Тл, – это уже промышленная продукция, находящая применение в современной измерительной технике. Они используются и в медицине. Оказывается, что при работе сердца, мозга, мышц в окружающем пространстве возникают чрезвычайно слабые, но уже измеримые с помощью СКВИДов магнитные поля (так, индукция магнитного поля, обусловленного сердечной деятельностью,  $B \approx 3 \cdot 10^{-11}$  Тл, что примерно в сто тысяч раз меньше магнитного поля Земли). Регистрацию таких полей называют снятием магнитокардиограммы, магнитоэнцефаллограммы и т.д. Снятие и изучение таких характеристик человеческого организма, ставшие возможным в последние годы благодаря развитию практической сверхпроводимости, принципиально изменили возможности диагностики различного рода заболеваний.

---

### Контрольные вопросы

1. Объясните температурную зависимость электрического сопротивления сверхпроводников.
2. Объясните зависимость критического поля  $H_c$  от температуры.
3. Опишите эффект квантования магнитного потока в сверхпроводниках.
4. В чем отличие диамагнетизма сверхпроводников от обычного диамагнетизма?
5. Что такое сверхпроводники первого и второго рода?
6. Запишите уравнения Лондонов. Что такое глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводниках?
7. Дайте физическое объяснение природы сверхпроводимости.
8. Что такое длина когерентности?
9. Опишите эффекты Джозефсона.

10. Объясните работу квантового магнитометра и его основные возможности.

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. Н. Новгород.: Изд-во Нижегородского государственного университета, 1993.
2. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
3. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Мир, 1978.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....</b>	<b>3</b>
1.1. Межатомные взаимодействия и классификация твердых тел.	
Энергия связи.....	3
Ионная связь.....	6
Водородная связь.....	7
Ван-дер-ваальсовая связь .....	10
Ковалентная связь .....	11
Металлическая связь .....	13
1.2. Основы кристаллографии.....	15
Кристаллическая решетка.....	15
Симметрия кристаллов .....	17
Кристаллографические обозначения .....	19
Кристаллическая структура некоторых соединений .....	21
1.3. Методы определения атомной структуры твердых тел .....	22
Дифракция как метод исследования .....	22
Закон Брэгга .....	24
Атомный фактор рассеяния .....	25
Структурный фактор .....	26
Экспериментальные дифракционные методы .....	28
1.4. Обратное пространство .....	29
Обратная решетка .....	29
Векторы обратной решетки.....	30
Условие дифракции.....	31
Зоны Бриллюэна.....	33

1.5. Дефекты в кристаллах. Классификация дефектов.....	35
Точечные дефекты кристаллической решетки.....	36
Дислокации.....	38
1.6. Квазикристаллы.....	40
1.7. Аморфные (стеклообразные) твердые тела.....	41
1.8. Современные материалы на основе соединений углерода.....	42
Фуллерены.....	42
Эндоэдральные фуллерены.....	45
Углеродные нанотрубки.....	46
Возможные применения нанотрубок.....	49
1.9. Новые методы исследования структуры веществ – сканирующие зондовые микроскопы.....	49

## **2. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ**

<b>И</b>	<b>ТЕПЛОВЫЕ</b>	
<b>СВОЙСТВА.....</b>		<b>55</b>
2.1. Динамика решетки .....		
Колебания атомов в одномерной моноатомной цепочке .....	55	
Колебания одномерной цепочки, состоящей из атомов двух сортов....	55	
Спектральная плотность решеточных колебаний линейной цепочки атомов .....	59	
Основы квантовой статистики.....	62	
Фононы.....	65	
2.2. Тепловые свойства .....	67	
Теплоемкость кристаллических решеток .....	69	
Взаимодействие фононов и тепловое расширение .....	69	
Теплопроводность изоляторов .....	74	
Температурная зависимость коэффициента теплопроводности при высоких температурах.....	78	
Температурная зависимость коэффициента теплопроводности при низких температурах.....	81	
Контрольные вопросы.....	81	
<b>3. ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛАХ.....</b>		<b>82</b>
3.1 Квантовая теория свободных электронов в металлах .....	83	
Описание квантовых систем.....	83	
Энергетические уровни и плотность состояний в однородном случае..	86	
Энергия Ферми и функция Ферми-Дирака .....	89	
Свободный электронный газ в трехмерном случае .....	90	

Характеристики фермиевских электронов .....	92
3.2. Основы теории энергетических зон кристаллов. Волны Блоха .....	95
Стационарные состояния электрона в кристалле в приближении сильной связи .....	97
Закон дисперсии. Почти свободные электроны в кристалле .....	99
Брэгговские отражения на границах зоны Бриллюэна.....	102
Динамика электронов в кристалле.....	104
3.3. Приложения зонной теории.....	107
Классификация твердых тел по типу энергетического спектра.....	107
Электропроводимость кристаллов.....	112
Теплоемкость электронного газа.....	115
Контрольные вопросы.....	117
<b>4. ПОЛУПРОВОДНИКИ.....</b>	<b>118</b>
4.1. Физические свойства полупроводников .....	118
Собственные полупроводники. Уровень Ферми.....	118
Примесные полупроводники .....	121
Электропроводность полупроводников .....	124
4.2. Полупроводниковые приборы. <i>n-p</i> переход .....	127
Прохождение тока через <i>n-p</i> переход.....	129
Туннельные диоды.....	132
Транзисторы.....	134
4.3 Аморфные (стеклообразные) полупроводники.....	135
4.4 Полупроводниковые структуры пониженной размерности.....	137
Контрольные вопросы.....	139
<b>5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....</b>	<b>140</b>
5.1. Диамагнетизм и парамагнетизм.....	140
Классификация магнетиков .....	140
Атомный магнетизм .....	143
Природа диамагнетизма.....	146
Парамагнетизм.....	148
5.2. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм.....	152
Метод молекулярного поля.....	152
Обменное взаимодействие.....	156
Антиферромагнетизм и ферримагнетизм.....	162
Спиновые волны.....	163
5.3. Магнитный резонанс .....	165
Классическое рассмотрение.....	165
Квантовый подход.....	166
Контрольные вопросы.....	170

<b>6. ВЕРХПРОВОДИМОСТЬ.....</b>	<b>170</b>
6.1. Основные свойства.....	170
Критическая температура и критическое магнитное поле.....	170
Квантование магнитного потока.....	171
Эффект Мейсснера.....	172
Магнитные свойства сверхпроводников.....	175
6.2. Теоретическое рассмотрение.....	179
Теория Лондонов.....	179
Куперовские пары.....	184
Теория Бардина-Купера-Шриффера (теория БКШ).....	186
6.3. Слабая сверхпроводимость. Эффекты Джозефсона.....	187
Квантовый магнитометр.....	194
Контрольные вопросы.....	199
Литература.....	199