

Б. Н. БУШМАНОВ,
Ю. А. ХРОМОВ

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
высших технических учебных заведений



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»

Москва — 1971

Бушманов Б. Н. и Хромов Ю. А.
Б90 **Физика твердого тела** Учебн пособие для втузов. М., «Высш. школа», 1971.

224 с. с илл.

Книга представляет собой учебное пособие по курсу общей физики для технических вузов. В нее входит систематическое изложение раздела «Физика твердого тела». Рассматривается состав твердых тел, их атомно-электронная структура и устанавливается зависимость между составом и структурой и различными физическими свойствами в первую очередь кристаллических материалов. Большое внимание уделяется классификации кристаллов по типам кристаллической решетки, тепловым свойствам твердых тел, элементам зонной теории твердых тел и ее применению к полупроводникам, металлам и диэлектрикам, а также магнитным свойствам твердых тел.

Пособие предназначено для студентов вузов.

2-3-1
35-70

531.9

*Бушманов Борис Николаевич,
Хромов Юрий Александрович*

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Редактор *И. А. Иванов* Художник *В. Ю. Стойлов*
Технический редактор *Р. С. Родичева* Корректор *Г. Н. Буланова*

Сдано в набор 26/V 1970 г. Подп. к печати 4/XII 1970 г. Формат 60×90^{1/16}
Объем 14 печ. л. Уч. изд. л. 12,71. Изд. № ФМ-430. Тираж 61.000 экз.
Цена 46 коп. Зак. 1217

План выпуска литературы издательства
«Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1970 г.
Позиция № 35

Москва, К-51, ул. Неглинная д. 29/14,
Издательство «Высшая школа»

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 1
«Печатный Двор» им. А. М. Горького Главполиграфпрома Комитета по
печати при Совете Министров СССР, г. Ленинград, Гатчинская ул., 26

ПРЕДИСЛОВИЕ

Громадный прогресс в области электротехники, электроники, создания новых конструкционных материалов в значительной мере связан с успехами физики твердого тела. Поэтому современный инженер независимо от специальности должен быть вооружен некоторым минимумом знаний свойств твердого тела.

Имеющаяся в настоящее время специальная литература по физике твердого тела рассчитана на читателя, изучающего более или менее глубоко отдельные свойства твердого тела и имеющего, как правило, специальную подготовку в этой области. В существующих учебных пособиях по курсу общей физики ряд вопросов, связанных со свойствами твердого тела, либо освещается недостаточно, либо вообще отсутствует, а те вопросы, которые в них рассматриваются, рассредоточены по разным томам учебных пособий. Все это не дает возможности студенту изучить раздел «Физика твердого тела» в объеме, рекомендуемом программой курса общей физики.

Авторы настоящей книги ставили своей задачей восполнить существующий пробел в учебной литературе по физике твердого тела. В книге сделана попытка систематизировать большой материал, содержащийся в научной литературе по физике твердого тела, и изложить его в форме, доступной для студента втуза, изучающего курс общей физики на младших курсах. Изложение материала в книге предусматривает, что читатель знаком с элементами квантовой механики, которые излагаются в разделе «Физика атомов и молекул», предшествующем в программе разделу «Физика твердого тела».

Книга не претендует на охват всех вопросов, связанных со свойствами твердого тела, а преследует цель ознакомить будущего инженера с основными свойствами твердого тела, с механизмом процессов, протекающих в нем при тех или иных условиях. В связи с тем, что в сборниках задач по общей физике отсутствуют задачи по физике твердого тела, в книгу включены такие задачи, которые дают возможность читателю практически закрепить знания, полученные им при изучении теоретического материала. Читатель, пожелавший изучить заинтересовавшие его вопросы глубже, должен, очевидно, обратиться к соответствующей литературе, перечень которой, как общей, так и касающейся отдельных вопросов, дан в конце книги.

Авторы полагают, что книга будет полезна для преподавателей вузов, инженеров, а также научных работников, не специализирующихся в области физики твердого тела, но встречающихся в работе с теми или иными свойствами твердого тела.

В книге первая, вторая и шестая главы написаны Б. Н. Бушмановым, третья, четвертая и пятая — Ю. А. Хромовым.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. А. С. Ахматову и канд. физ.-мат. наук В. А. Буфееву (Московский станкоинструментальный институт), взявшим на себя труд по рецензированию книги. Их замечания и советы во многом помогли авторам в работе

Все замечания и пожелания, которые способствуют улучшению книги, будут приняты с благодарностью авторами по адресу: г. Казань, 10, ул. К. Маркса, 10. Авиационный институт, кафедра физики.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Физика твердого тела является в настоящее время одним из важнейших разделов науки, имеющим весьма широкое практическое применение. Она лежит в основе материаловедения, производства полупроводников, пьезоэлектриков, сегнетоэлектриков, магнитных материалов, искусственных драгоценных камней (алмазов, рубинов и пр.), оптических кристаллов (в том числе люминофоров) и т. д.

Предметом физики твердого тела является изучение состава твердых тел, их атомно-электронной структуры, установление зависимости между ними (составом и структурой) и различными физическими свойствами, в первую очередь кристаллических материалов.

В задачу физики твердого тела входит также изучение вопросов образования и роста кристаллов (кристаллизация) и их разрушения под влиянием различных факторов (плавления, сублимации, растворения и т. д.). Процессы разрушения кристаллической решетки объединяются термином — декристаллизация.

В программу курса физики для вузов включены лишь отдельные вопросы из обширного объема материала, рассматриваемого физикой твердого тела. Мы совсем не будем рассматривать вопросов кристаллизации и декристаллизации, теории упругости и ряда других разделов. Рассмотрим лишь классификацию кристаллов по типам кристаллической решетки, тепловые свойства твердых тел, элементы зонной теории твердых тел и ее применение к полупроводникам, металлам и диэлектрикам, а также магнитные свойства твердых тел.

Известно, что вещества в природе могут находиться в четырех агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном и плазменном. Свойства плазмы излагаются в разделе «Электропроводность газов», а свойства газов и жидкостей — в соответствующих разделах молекулярной физики. Не пытаясь повторять изложение этого материала, отметим основные особенности твердого состояния и значение твердых тел в науке и технике.

В отличие от жидкостей и газов, твердые тела обладают упругостью формы. Это значит, что при изменении формы твердого тела под воздействием внешних сил в этом теле возникают внутренние упругие силы, стремящиеся возратить твердое тело к первоначальной форме. Иными словами, твердое тело обладает способностью сохранять (при неизменной температуре) свою форму и размеры.

Твердые тела благодаря этому весьма важному качеству имеют широкое применение в технике. Можно с полной определенностью сказать, что без твердого тела нельзя создать ни одной машины, ни механизма. В подавляющем большинстве машин, механизмов и других технических средств исполнительные «органы» представляют собой твердые тела. Даже в тех случаях, когда исполнителем является жидкость (гидромонитор, гидротранспортер), она получает направленное движение только вследствие взаимодействия с определенной системой твердых тел.

Если раньше твердые тела применялись в технике почти исключительно в качестве конструкционного материала, то по мере накопления знаний о физике твердого тела, технические применения последнего становятся гораздо обширнее и разнообразнее. Сейчас твердые тела играют самостоятельную роль, выполняя функции тонких физических приборов (оптических, полупроводниковых, сверхпроводящих и т. д.).

Упорядоченность строения кристаллических твердых тел и связанная с этим анизотропность их свойств (о чем подробнее будет сказано далее) обусловили широкое применение кристаллов в науке и технике.

Кристаллы позволили выяснить физическую природу рентгеновских лучей, изучить волновые свойства электронов, дали возможность произвести широкий комплекс исследований в поляризованном свете, помогли разгадать и многие другие загадки науки.

В последние десятилетия быстро развивается применение кристаллов в полупроводниковой технике (этот вопрос будет подробнее рассмотрен в гл. V) и, наконец, за последние годы развивается применение кристаллов в квантовых генераторах и усилителях (так называемые лазеры и мазеры), которым, очевидно, предстоит широкое развитие в будущем (передача информации, весьма точная обработка сверхтвердых материалов, тонкая хирургия — на уровне клетки).

Изучение свойств твердого тела открывает возможности создания новых материалов, каких не создала природа. Сюда относятся жаропрочные или, наоборот, очень легкоплавкие сплавы, сверхтвердые материалы, вещества, обладающие интересными электрическими свойствами (полупроводники), магнитными свойствами (ферромагнетики и ферриты), вещества, обладающие высокой химической стойкостью, новые универсальные стеклокристаллические материалы — ситаллы, металлокерамические материалы — керметы, сочетающие как свойства огнеупорных окислов, так и свойства металлов, полимеры с заранее заданными свойствами и т. д.

СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА

Всякое жидкое вещество при охлаждении теряет свойство текучести и переходит в твердое состояние. Однако процесс перехода из жидкого состояния в твердое для разных веществ не одинаков. Известны два различных вида затвердевания.

1 Кристаллизация вещества. В этом случае в жидкости, охлажденной до определенной температуры, появляются мельчайшие кристаллики (области упорядоченно расположенных и прочно связанных между собою частиц *) — центры кристаллизации, которые при дальнейшем отводе тепла от вещества разрастаются за счет присоединения к ним частиц из жидкой фазы и охватывают весь объем вещества.

2. Затвердевание вследствие сравнительно быстрого повышения вязкости жидкости с понижением температуры. Известны две разновидности этого процесса затвердевания. У некоторых веществ (сургуч, воск, смола) кристаллизация совсем не наблюдается: они называются *аморфными* телами. Другие вещества, например стекло, способны кристаллизоваться, но вязкость у них быстро возрастает с понижением температуры. Последнее затрудняет перемещение молекул, необходимое для формирования и роста кристаллов и, таким образом, вещество успевает затвердевать до наступления кристаллизации. Такие вещества называются *стеклообразными*. Процесс кристаллизации этих веществ очень медленно протекает в твердом состоянии, причем легче при более высокой температуре. Известно, например, явление «зарухания» или «расстекловывания» стекла. Оно обусловлено образованием внутри стекла мелких кристалликов, на границах которых происходит отражение и рассеяние света, вследствие чего стекло теряет прозрачность. Аналогичная картина наблюдается при «засахаривании» прозрачного сахарного «леденца».

Иногда одно и то же вещество может затвердеть как в кристаллической, так и в аморфно-стеклообразной форме (стеклообразные тела тоже относятся к разряду аморфных тел, так как внутри них нет кристалликов). Например, если расплавленную серу медленно

* Под частицами подразумеваются молекулы, атомы или ионы.

охлаждать, то она затвердевает в кристаллической форме, если же ее после нагревания до 350°C охлаждать, вылив в холодную воду, то сера затвердевает в аморфной пластической форме. Аморфная сера резко отличается по физическим свойствам от кристаллической. Она не обладает хрупкостью последней, а, наоборот, легко деформируется при небольшом давлении, аналогично мягкой глине или пластилину. Подобно стеклу, аморфная (стеклообразная) сера самопроизвольно медленно превращается в кристаллическую. Это говорит о том, что кристаллическая форма твердого тела более устойчива, чем аморфная.

Аморфные тела можно рассматривать как жидкости с очень высоким коэффициентом вязкости. Оказывается, что у аморфных тел можно наблюдать слабо выраженное свойство текучести. Если, например, наполнить воронку кусками воска или сургуча, то через некоторое время (разное для разных температур) куски аморфного тела будут постепенно расплываться, принимать форму воронки и «вытекать» из нее в виде стержня. Даже у стекла обнаружено свойство текучести. Измерения толщины оконных стекол в старых зданиях показали, что за несколько веков стекло успело стечь сверху вниз, так что нижняя часть стекла оказалась немного толще, чем верхняя.

Поэтому, строго говоря, твердыми телами следует называть только кристаллические тела. Аморфные же тела по некоторым свойствам и главным образом по *строению* ближе подходят к жидкости: их можно рассматривать как сильно переохлажденные жидкости, обладающие очень высокой вязкостью.

В чем же основное различие между кристаллическими и аморфными телами? Рассмотрим этот вопрос сначала с энергетической стороны. Если наблюдать процесс плавления и отвердевания кристаллических и аморфных тел, то можно заметить, что кристаллические тела имеют точку плавления, при которой вещество находится в устойчивом состоянии в обеих фазах — в твердой и в жидкой, аморфные же тела постепенно размягчаясь при нагревании, не имеют определенной температуры, соответствующей переходу твердой фазы в жидкую.

Графически это изображено на рис. 1.1. Участок *BC* графика соответствует процессу плавления кристаллического тела. Количество тепла, получаемого нагреваемыми телами от нагревателя за единицу времени, можно приблизительно считать постоянным. Однако на участке *BC* температура тела не изменяется, хотя тепло от нагревателя к нему по-прежнему подводится. Теплота расходуется на процесс плавления.

При температуре плавления молекулы твердого тела получают возможность оторваться от поверхности кристалла и перейти в жидкую фазу. Но при этом переходе они приобретают большую свободу движения: появляется возможность поступательного движения молекул внутри жидкой фазы. Значит, чтобы оторваться от поверх-

ности кристалла и перейти в жидкое состояние, молекула должна получить определенное количество энергии. Таким образом, единица массы вещества, находящегося при температуре плавления, в жидкой фазе будет обладать более высокой внутренней энергией, чем единица массы того же вещества в кристаллической фазе. Разность этих внутренних энергий будет равна удельной теплоте плавления.

Обратный процесс — кристаллизация — может происходить только в случае, если от системы жидкая фаза — кристалл отводится энергия, так как при кристаллизации выделяется такое же количество тепла, какое было поглощено при плавлении данного кристаллического тела.

На графике для аморфных тел нет горизонтального участка, а наблюдается лишь точка перегиба *E*. Температуру, соответствующую этой точке, условно называют температурой размягчения аморфного тела. Вообще же у аморфных тел при повышении температуры размягчение происходит постепенно до состояния очень вязкой жидкости. При дальнейшем повышении температуры вязкость жидкости уменьшается. Удельная теплота плавления у аморфных тел отсутствует; подвод тепла

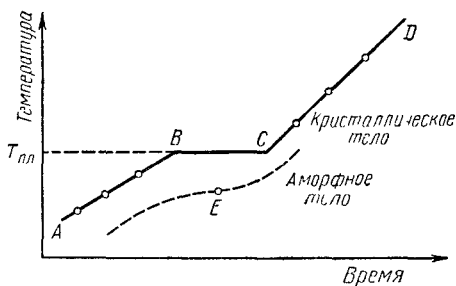


Рис. 11

сопровождается плавным повышением температуры, постепенным увеличением энергии теплового движения молекул, что соответствует увеличению текучести жидкости и уменьшению ее вязкости.

Ошибочным является представление, что переход вещества из жидкого состояния в твердое означает сближение молекул, которое сопровождается увеличением сил сцепления между ними, а это и создает «твердость» вещества. Дело в том, что некоторые вещества (вода, висмут, сурьма) при кристаллизации увеличиваются в объеме, следовательно, средние расстояния между соседними молекулами у этих веществ будут в твердой фазе больше, чем в жидкой, хотя, безусловно, в твердой фазе молекулы будут прочнее связаны между собой.

Исходя из этого можно утверждать, что решающим фактором в процессе отвердевания кристаллических тел является не уменьшение расстояния между соседними частицами, а ограничение свободы их теплового движения. Само же это ограничение обусловлено увеличением сил связи между частицами, которое возникает при упорядоченном расположении их в кристалле.

О том, что при кристаллизации происходит упорядоченное расположение молекул в кристалле, свидетельствует явление *переохлаждения* некоторых жидкостей. Для выяснения этого вопроса опишем

следующий эксперимент. Если взять небольшое количество кристаллического гипосульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, применяемого в фотографии в качестве закрепителя (далее будем называть эту соль просто гипосульфит), насыпать его в имеющийся под рукой сосуд и расплавить в водяной бане (температура плавления 48°C), то после этого можно медленно охладить расплавленный гипосульфит до комнатной температуры. Проще всего для этого оставить его при комнатной температуре, не встряхивая и не перемешивая. Через некоторое время гипосульфит, оставаясь жидким, охладится до комнатной температуры, которая примерно на 30° ниже точки плавления. Кристаллизация не произошла, так как внутри жидкой фазы не было *центров кристаллизации*, не было той основы порядка, которая свойственна кристаллам гипосульфита. Если же в переохлажденный гипосульфит опустить затравку в виде маленького кристаллика гипосульфита (он будет являться центром кристаллизации), то кристаллик очень быстро начинает разрастаться, и скоро закристаллизуется весь объем переохлажденной жидкости. Правда, полная кристаллизация всего гипосульфита возможна только при сильном переохлаждении (осторожно можно охладить жидкий гипосульфит ниже нуля). Дело в том, что, как пояснялось ранее, кристаллизация сопровождается выделением тепла, которое вызывает нагревание всего объема гипосульфита до точки плавления (это легко обнаружить на ощупь), поэтому закристаллизоваться сразу может только такое количество вещества, при кристаллизации которого выделяется тепло, достаточное для нагревания всей массы гипосульфита от первоначальной (комнатной) температуры до температуры плавления (48°C). Дальнейшая кристаллизация оставшейся жидкой фазы будет происходить по мере отвода тепла кристаллизации в окружающую среду.

Центрами кристаллизации иногда являются пылинки и другие посторонние включения или стенки сосуда. Гипосульфит в этом смысле обладает определенной избирательностью. Если, например, вместо кристаллика гипосульфита опустить в переохлажденный жидкий гипосульфит кристаллик медного купороса, то он не вызывает кристаллизации переохлажденного вещества. Объясняется это тем, что кристаллы гипосульфита и медного купороса имеют различное строение.

Заметим, что четкость описанного опыта во многом определяется чистотой взятого гипосульфита. При достаточной чистоте последнего переохлажденный гипосульфит долго остается в жидком состоянии и не требует особой осторожности в обращении с ним. Но бывает и так, что кристаллизация начинается уже при легком встряхивании переохлажденной жидкости без внесения затравки.

У аморфных тел состояние переохлаждения не наблюдается. Это значит, что нельзя, охладив аморфное тело значительно ниже температуры размягчения, сохранить у него достаточно низкую вязкость, соответствующую жидкому состоянию.

Таким образом, с энергетической стороны имеет место принципиальное различие между кристаллическими и аморфными телами, заключающееся в том, что процесс плавления и затвердевания кристаллических тел сопровождается определенным тепловым эффектом. У аморфных же тел этого теплового эффекта нет.

Различие между аморфными и кристаллическими телами не ограничивается только особенностью перехода из жидкого состояния в твердое. Одной из основных особенностей кристаллических тел является их *анизотропия*. Поскольку анизотропия физических свойств кристаллов обусловлена особенностями их строения, рассмотрим сначала вопросы структуры кристаллов.

§ 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

При описании правильной внутренней структуры кристаллов обычно пользуются понятием *кристаллической решетки*.

Кристаллическая решетка представляет собой пространственную сетку, в узлах которой располагаются частицы (атомы, ионы или молекулы), образующие кристалл.

В основе кристаллической решетки лежит *элементарная кристаллическая ячейка*, представляющая собой параллелепипед с характерным для данной решетки расположением атомов (рис. 1.2). Если взять большое число одинаковых кристаллических ячеек и плотно уложить их в определенном объеме, сохраняя параллельность ребер и граней, то мы будем иметь пример строения идеального монокристалла.

Формы кристаллов чрезвычайно разнообразны. Изучением их занимается наука *кристаллография*.

Важнейшим геометрическим свойством кристаллов, кристаллических решеток и их элементарных ячеек является симметрия по отношению к определенным направлениям (осям) и плоскостям. Число возможных видов симметрии ограничено.

Французский кристаллограф О. Браве в 1848 г. положил начало геометрической теории структуры кристаллов и показал, что в зависимости от соотношения величины и взаимной ориентации ребер элементарной кристаллической ячейки может существовать 14 типов кристаллических решеток (они получили название *решеток Браве*).

Различают *примитивные (простые)*, *базоцентрированные*, *объемноцентрированные* и *гранецентрированные* решетки Браве. Если узлы кристаллической решетки расположены только в вершинах параллелепипеда, представляющего собой элементарную ячейку, то такая решетка называется примитивной или простой, если, кроме того, имеются узлы в центре оснований параллелепипеда,

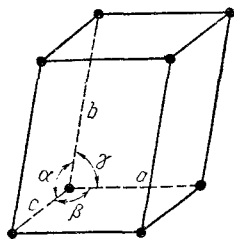


Рис. 1.2

то решетка называется базоцентрированной, если есть узел в месте пересечения пространственных диагоналей — решетка называется объемноцентрированной, а если имеются узлы в центре всех боковых граней — гранецентрированной.

В 1867 г. русский инженер и кристаллограф А. В. Гадолли показал, что может существовать 32 возможные комбинации элементов симметрии*. Каждая из таких возможных комбинаций элементов симметрии называется *классом симметрии*. В 1881 г. выдающийся русский кристаллограф Е. С. Федоров исследовал все мыслимые пространственные расположения частиц кристалла, исходя из того, что плотное заполнение пространства кристаллическими ячейками

Кубическая система и ее решетки

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$a = b = c$$

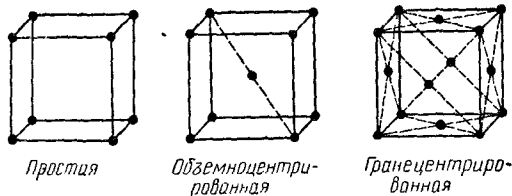


Рис. 13

возможно только при определенной форме ячеек, и установил, что внутри 32 классов симметрии может существовать 230 различных *пространственных групп* (т. е. 230 типов геометрического расположения атомов в кристаллах). Несколько позже Е. С. Федорова к таким же результатам пришел немецкий математик А. Шенфлис.

По форме ячейки в зависимости от углов между ее гранями α , β , γ (см. рис. 1.2) и от соотношения между величиной ребер a , b , c различают семь кристаллических систем (сингоний): 1) правильная или кубическая; 2) гексагональная; 3) тетрагональная; 4) тригональная или ромбоэдрическая; 5) ромбическая; 6) моноклинная и 7) триклинная.

Поскольку подробное рассмотрение геометрии кристаллической решетки выходит за пределы нашей программы, ограничимся тем, что приведем примеры элементарных ячеек четырнадцати простейших кристаллических решеток, принадлежащих разным кристаллическим системам (рис. 1.3—1.9).

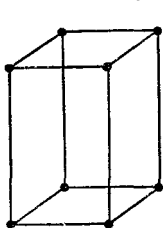
В кристаллах кубической системы (см. рис. 1.3) возможны три решетки: простая, объемноцентрированная и гранецентрированная.

* Такой же вывод был сделан в 1830 г. немецким ученым И. Ф. Гесселем, но его работы остались почти незамеченными из-за крайней громоздкости и сложности применявшегося им метода.

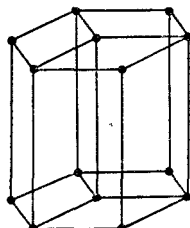
В кубической системе все углы элементарной ячейки прямые и все ребра ее равны между собой.

Элементарная ячейка гексагональной системы представляет собой прямую призму, в основании которой лежит ромб с углами 60° и 120° (рис. 1.4). Два угла между осями ячейки прямые, а один равен 120° .

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



Элементарная ячейка

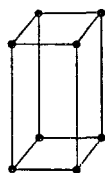


Три элементарных ячейки составляют шестигранную призму

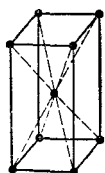
Рис. 1.4

Высота элементарной призмы не равна длине стороны ромба, лежащего в основании. Три таких ячейки составляют гексагональную призму, которая имеет более тесную связь с элементами симметрии, чем примитивная ячейка. Таким образом, элементарная ячейка сингонии не всегда является элементарной ячейкой примитивной решетки.

Тетрагональная система и ее решетки
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad a = c \neq b$



Простая



Объемно-центрированная

Рис. 1.5

Тригональная (ромбоэдрическая) система
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ \quad a = b = c$

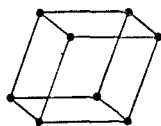


Рис. 1.6

Простейшая ячейка в тетрагональной системе представляет собой прямоугольный параллелепипед, в основании которого лежит квадрат (рис. 1.5). В этой системе наблюдаются два варианта решетки: простая и объемноцентрированная. Как видно, обе эти решетки отличаются от соответствующих решеток кубической системы только неравенством ребер a и b .

В тригональной системе (рис. 1.6) элементарная ячейка представляет собой ромбоэдр (вследствие чего система имеет и другое

название — ромбоэдрическая). Углы α , β и γ одинаковы, отличны от 90° и меньше 120° .

Элементарная ячейка ромбической системы (рис. 1.7) представляет собой прямоугольный параллелепипед с различной

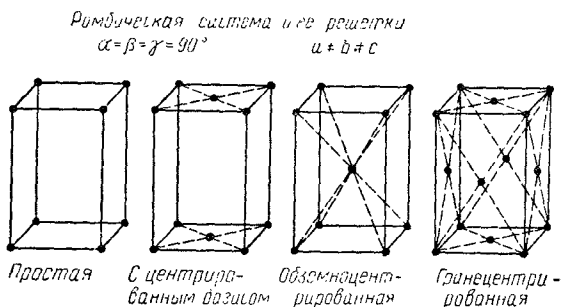


Рис. 1.7

длиной ребер. В ней имеется четыре пространственных решетки: простая, с центрированным базисом, объемноцентрированная и гранецентрированная.

В моноклинной системе (рис. 1.8) элементарная ячейка представляет собой наклонный параллелепипед, две пары граней

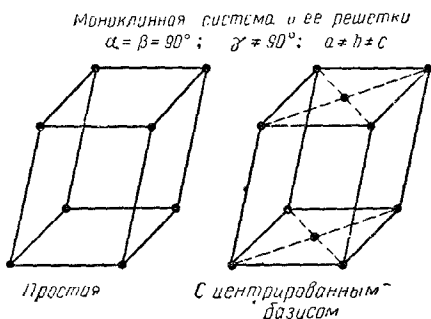


Рис. 1.8

Триклинная система
 $\alpha \neq 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$; $\gamma \neq 90^\circ$
 $a \neq b \neq c$

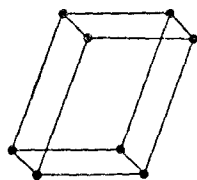


Рис. 1.9

которого являются прямоугольниками, а одна пара — параллелограммами. Одно из ребер ячейки (по нашим обозначениям на рис. 1.2 это будет ребро c) перпендикулярно двум другим. В этой системе имеются две пространственные решетки: простая и с центрированным базисом.

Единственная пространственная решетка триклинной системы имеет элементарную ячейку в виде параллелепипеда, все ребра которого различны и углы α , β и γ не равны между собой (рис 1.9).

Решетка Браве представляет собой совокупность одинаковых и одинаково расположенных (эквивалентных) атомов или ионов, которые могут быть совмещены друг с другом путем параллельного переноса. Не следует думать, что одна решетка Браве исчерпывает собой все атомы (ионы) данного кристалла. Сложная структура кристаллов может быть представлена как совокупность нескольких решеток Браве, вдвинутых одна в другую. Это одинаково относится как к кристаллам химических элементов, так и к кристаллам сложного химического состава.

Кристаллы правильной многогранной формы встречаются очень редко, так как для роста их требуются особенно благоприятные условия: отсутствие внешних помех, равномерное охлаждение со всех сторон (при росте из расплава) или же равномерный всесторонний приток вещества, отлагающегося на поверхности кристалла (при росте из раствора). Вследствие этого судить о принадлежности кристалла к той или иной кристаллической системе только по его внешней огранке, как правило, бывает довольно трудно. Однако, измерение углов между соответствующими гранями кристалла, не имеющего правильной многогранной формы, может дать ответ на вопрос о принадлежности его к определенной кристаллической системе.

Периоды кристаллических решеток (расстояние между ближайшими соседями) для элементов и простейших соединений составляют всего несколько ангстрем, а для сложных неорганических и органических соединений они достигают 10—20 Å. Поэтому наблюдать кристаллическую решетку непосредственно с помощью оптического или даже электронного микроскопа не представляется возможным.

Исключение из этого составляют кристаллы весьма сложных органических соединений — глобулярных белков и вирусов, период решетки которых достигает нескольких сотен ангстрем. Такие кристаллы можно наблюдать с помощью электронного микроскопа (см. рис. 1.44, § 9).

Не увенчались успехом также попытки доказать решетчатую структуру кристаллов с помощью дифракции света, так как длина световой волны в 10^3 — 10^1 раз больше периода решетки.

Лишь открытие явления дифракции рентгеновских лучей в кристаллах (1912) явилось прямым доказательством существования кристаллической решетки. С помощью метода *рентгенографии* (а позднее с помощью аналогичных методов *электронографии* и *нейтронографии*) можно установить геометрические параметры кристаллической решетки данного кристалла, т. е. найти ребра и углы элементарной ячейки. Таким образом, расшифровка кристаллической структуры вещества имеет сейчас прочную экспериментальную базу — рентгеноструктурный анализ — и не встречает принципиальных затруднений.

Рентгенографические исследования жидкостей показали, что в них наблюдается какая-то упорядоченность в строении. На рент-

геновских снимках воды при температуре, близкой к 0°C , обнаруживается такая же структура как и у льда. Но меньшая четкость рентгенограммы воды (размытость спектральных линий) по сравнению с рентгенограммой льда говорит о том, что упорядоченность структуры жидкой фазы выражена слабо.

Принято говорить, что в отличие от *дальнего порядка*, наблюдаемого в кристаллах (упорядоченное расположение частиц в узлах кристаллической решетки сохраняется по всему объему каждого кристаллического зерна*), в жидкостях и аморфных телах, имеет место *ближний порядок* в расположении частиц. Это означает, что по отношению к любой частице расположение ближайших соседей является упорядоченным, хотя и не так четко, как в кристалле, но по мере удаления от данной частицы расположение по отношению к ней других частиц становится все менее упорядоченным и довольно быстро (на расстоянии 3—4 эффективных диаметра молекулы) порядок в расположении частиц полностью исчезает.

§ 3. ОБОЗНАЧЕНИЕ ПЛОСКОСТЕЙ И НАПРАВЛЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ

Анизотропия кристаллов, причина которой пояснена в § 4, приводит к необходимости введения определенной системы в обозначениях узловых плоскостей и направлений в кристалле. Для

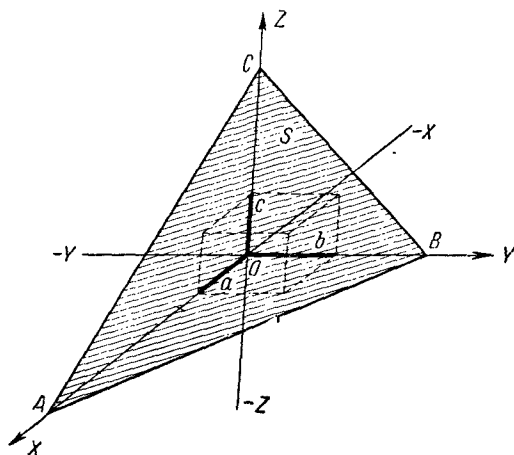


Рис. 1.10

обозначения кристаллографических плоскостей в настоящее время является система индексов Миллера. Поясним ее сущность.

Выберем систему координат, оси которых совпадают с тремя ребрами элементарной кристаллической ячейки, начало координат находится в одном из узлов решетки, в котором пересекаются эти ребра, а осевые единицы соответствуют длине ребер кристаллической ячейки, т. е. масштаб по оси X будет a , по оси Y — b и по оси Z — c . Разномасштабность осей координат вполне оправдывает себя, так как позволяет ввести наиболее рациональную систему индексов.

* См. сноску на стр. 21.

Положение любой плоскости в пространстве определяется тремя точками. В выбранной системе координат удобно в качестве трех опорных точек взять точки пересечения заданной плоскости с осями координат.

Пусть определяемая узловая плоскость S пересекает оси координат в точках A, B, C (рис. 1.10) и отсекает по осям отрезки m, n, p , выраженные в соответствующих единицах $\left(m = \frac{OA}{a}; n = \frac{OB}{b}; p = \frac{OC}{c}\right)$. Для случая, изображенного на рис. 1.10, $m = 4, n = 2, p = 3$. Три числа m, n, p вполне определяют положение плоскости S , но для получения его миллеровских индексов с этими числами нужно сделать некоторые преобразования. Составим отношение обратных величин осевых отрезков $\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}$ и выразим его через отношение трех наименьших чисел h, k, l , которые и будут миллеровскими индексами плоскости S . Следовательно,

$$h : k : l = \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}.$$

Для нахождения индексов h, k, l нужно отношение $\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}$ привести к общему наименьшему знаменателю и отбросить его. Поясним это на примере, соответствующем рис. 1.10:

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{1}{4} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = \frac{3}{12} : \frac{6}{12} : \frac{4}{12} = 3 : 6 : 4.$$

Таким образом, для этого случая $h = 3, k = 6, l = 4$.

Миллеровские индексы плоскостей заключаются в круглые скобки — (hkl) , знак отношения между индексами не ставится*.

Для нашего случая плоскость S символически обозначается (364) . Читается это обозначение «три, шесть, четыре», а не «триста шестьдесят четыре».

Отрезки m, n, p могут быть и дробными, но индексы Миллера и в этом случае будут представлены целыми числами. Например:

$$m = 1, \quad n = \frac{1}{2}, \quad p = \frac{1}{3};$$

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = 1 : \frac{1}{1/2} : \frac{1}{1/3} = 1 : 2 : 3; \quad h = 1, \quad k = 2, \quad l = 3. \quad (123)$$

Если плоскость параллельна какой-либо из осей, то индекс, соответствующий этой оси, будет равен нулю $\left(0 = \frac{1}{\infty}\right)$. Если же отрезок, отсекаемый по оси, имеет отрицательное значение, то со-

* В случае, если какой-либо из индексов выражается двухзначным числом индексы Миллера приходится разделять запятыми или двоеточием, но такие случаи очень редки. В практике имеют значение кристаллографические плоскости с малыми индексами Миллера.

ответствующий индекс Миллера тоже будет иметь отрицательный знак. Этот знак ставится не впереди индекса, а над ним. Пусть, например, $h = -1$, $k = 0$, $l = 2$. Такая плоскость обозначается $(1\bar{0}2)$.

Таким образом, по заданным осевым отрезкам легко определить миллеровские индексы плоскости. Не составляет большого труда

Основные плоскости в кубической решетке

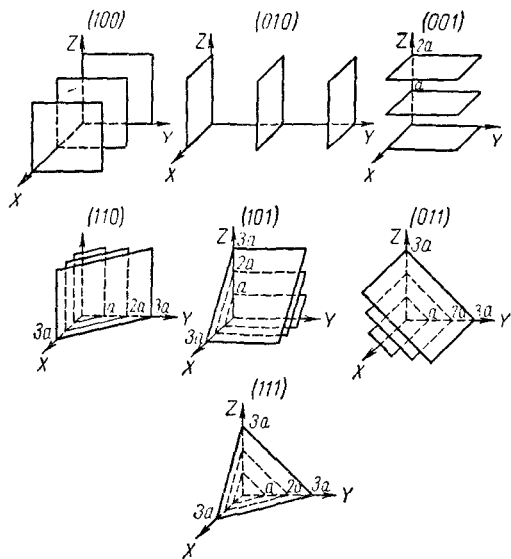


Рис. 1.11

плоскость перенести параллельно самой себе, чтобы получить реальные осевые отрезки m , n , p .

На рис. 1.11 приводятся индексы Миллера для главных плоскостей кубического кристалла*. Грань куба (100) , (010) и (001) называется плоскостью *куба*, плоскость (110) , проходящая через диагонали граней, называется плоскостью *ромбического додекаэдра*, а плоскость (111) — плоскостью *октаэдра*.

Некоторые плоскости, различающиеся по индексам Миллера, являются эквивалентными в кристаллографическом и физическом смысле. Например, эквивалентными в кубической решетке являются грани куба (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$. Кристаллографическая эквивалентность их проявляется в том, что эти плоскости совмещаются друг с другом при повороте вокруг одной из осей

* В кубической системе $a = b = c$, поэтому все они обозначены одной буквой a .

координат на угол, краный 90° . Физическая же эквивалентность в том, что все эти плоскости обладают одинаковой структурой в расположении узлов решетки, а следовательно, и одинаковыми физическими свойствами. Семейство эквивалентных плоскостей обозначается фигурными скобками. Символом $\{100\}$ обозначается все семейство граней куба (100) , $(\bar{1}00)$, (010) , $(0\bar{1}0)$ и т. д. В семейство $\{110\}$ входят плоскости с индексами (110) , $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, (011) , $(0\bar{1}\bar{1})$ и $(01\bar{1})$. Правда, поскольку плоскости (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ идентичны, то семейство $\{110\}$ включает не 12, а 6 различных систем плоскостей.

Индексы направления в кристалле представляют собой набор наименьших чисел u , v , w , отношение которых друг к другу равно отношению проекций вектора, параллельного заданному направлению, на кристаллографические оси координат (величины проекций вектора на оси координат должны быть выражены в соответствующих масштабах a , b , c). Эти индексы заключаются в квадратные скобки — $[uvw]$. Знак отношения между индексами не ставится. Отрицательное значение индекса обозначается знаком минус над этим индексом.

Примеры (рис. 1.12): $[100]$ и $[\bar{1}00]$ — положительное и отрицательное направления оси X ; $[010]$, $[0\bar{1}0]$ и $[001]$, $[00\bar{1}]$ — то же для осей Y и Z . $[110]$ — диагональ грани XOY ; $[101]$ — диагональ грани XOZ ; $[011]$ — диагональ грани YOZ ; $[111]$ — пространственная диагональ куба.

Семейство эквивалентных направлений обозначается ломаными скобками $\langle uvw \rangle$. Например, в кубической системе координат

Основные направления в кристалле направления $\{100\}$

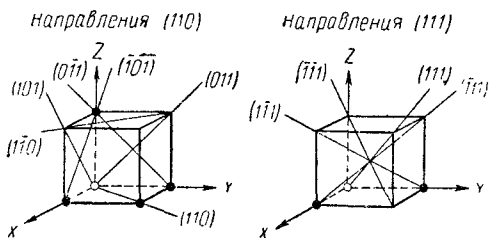
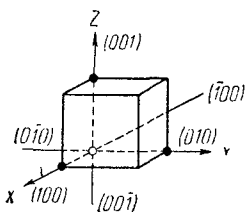


Рис. 1.12

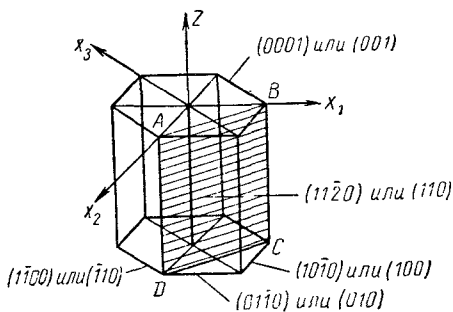


Рис. 1.13

семейство эквивалентных направлений $\langle 110 \rangle$ включает направления $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[101]$, $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}01]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[011]$, $[01\bar{1}]$, $[\bar{0}11]$ и $[\bar{0}1\bar{1}]$.

В кубической системе направление $[uvw]$ перпендикулярно плоскости (hkl) , если $h = u$, $k = v$, $l = w$. В кристаллах более низкой симметрии эта закономерность не соблюдается.

Символика Миллера применяется для всех кристаллографических систем, кроме гексагональной. Кристаллы гексагональной системы описываются с помощью четырех осей координат X_1 , X_2 , X_3 и Z . Оси X_1 , X_2 , X_3 имеют одинаковый осевой масштаб, лежат в одной плоскости и расходятся из начала координат под углом 120° , ось Z перпендикулярна к ним (рис. 1.13).

В гексагональной системе применяются индексы Миллера — Браве, являющиеся видоизменением индексов Миллера применительно к четырехосной системе координат.

Принцип нахождения индексов Миллера—Браве через осевые отрезки, отсекаемые данной плоскостью, такой же, как и для нахождения индексов Миллера. А именно, если осевые отрезки соответственно равны m , n , q , p , то индексы Миллера—Браве h , k , i , l могут быть найдены из равенства

$$h : k : i : l = \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{q} : \frac{1}{p}.$$

Вследствие того, что оси X_1 , X_2 и X_3 , лежащие в одной плоскости и имеющие одинаковый осевой масштаб, расходятся под углом 120° , наблюдается любопытная закономерность между первыми тремя индексами Миллера—Браве: $i = -(h + k)$ (это легко доказать геометрически). Следовательно, по первым двум индексам всегда можно определить третий, взяв сумму h и k с обратным знаком. Значит, можно третий индекс не писать, и тогда четырехкомпонентные индексы Миллера—Браве сведутся к трехкомпонентным индексам Миллера.

На рис. 1.13 показаны обозначения основных плоскостей гексагонального кристалла в обеих системах индексов. Плоскость, перпендикулярная оси Z (0001), называется плоскостью *базиса*, семейство плоскостей $\{10\bar{1}0\}$, в которое входят плоскости $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$, (1100) и др., — *призмой первого положения*, а плоскость $ABCD$ — (1120) — называется *призмой второго положения*.

Кажется, что индексы Миллера — Браве вообще не следовало бы вводить, так как можно обойтись индексами Миллера, однако их иногда применяют, чтобы отразить особенности симметрии гексагональной системы.

Обозначение направлений по четырехкомпонентной символике составляет значительные трудности и применяется очень редко. Направления в гексагональной решетке обычно выражаются по трехкомпонентной системе индексов.

§ 4. АНИЗОТРОПИЯ КРИСТАЛЛОВ

Физические свойства твердого тела можно разделить на две категории: одна из них включает такие свойства, как плотность, удельная теплоемкость, которые не связаны с выбором какого-либо направления внутри твердого тела, свойства же другой категории (механические модули, термический коэффициент расширения, коэффициент теплопроводности, удельное сопротивление, показатель преломления и др.) могут быть различными для разных направлений в твердом теле.

Изотропностью называется независимость физических свойств тела от направления внутри него. Если такие физические свойства тела как модуль упругости, коэффициент теплопроводности, показатель преломления и т. п., одинаковы по всем направлениям, то такое тело будет изотропным.

Если же для разных направлений внутри данного тела эти свойства будут различными, то говорят, что такое тело обладает *анизотропностью*, или *анизотропией*. Следовательно, под анизотропией понимается зависимость свойств макроскопически однородного тела от направления по отношению к осям координат, связанным с самим телом. Изотропными являются аморфные тела, жидкости и газы. Анизотропия же является характерной особенностью кристаллов. Но обнаружить анизотропность можно не у всяких кристаллических тел, а только у *монокристаллов*. Большинство окружающих нас кристаллических тел, например металлы, являются *поликристаллическими*, т. е. они состоят из очень большого числа сросшихся друг с другом мелких кристаллических зерен *, различно ориентированных. Если в ориентации этих мелких кристалликов нет какого-либо определенного порядка, то данное поликристаллическое тело будет изотропно. Если же в ориентации кристаллических зерен наблюдается упорядоченность (а она может возникнуть при таких методах обработки металлов, как прокатка, протяжка, волочение), то материал называется *текстурированным* и обнаруживает некоторую анизотропность.

Процесс затвердевания равномерно охлаждаемого чистого металла схематически поясняется рис. 1.14, на котором показаны четыре стадии кристаллизации. Рис. 1.14. *а* соответствует начальной стадии кристаллизации — происходит возникновение центров кристаллизации (они обозначены крестиками). Во второй стадии (рис. 1.14, *б*) центры разрастаются и становятся кристаллами, параллельно возникают новые центры. В третьей стадии (рис. 1.14, *в*) рост кристаллов продолжается, некоторые из них сталкиваются и создают помехи друг другу в росте. В жидкой фазе продолжается возникновение центров кристаллизации. Рис. 1.14, *г* —

* Кристаллическим зерном называется область кристалла, внутри которой сохраняются неизменными направления кристаллографических осей.

кристаллизация закончилась; получился конгломерат зерен неправильной формы — поликристаллит.

В обычных поликристаллических металлах кристаллические зерна настолько малы, что, как правило, различимы лишь при наблюдении в микроскоп. Но при медленном охлаждении расплава металла можно получить крупнозернистый слиток, в котором кристаллические зерна легко рассмотреть невооруженным глазом. Если же применить особую методику охлаждения расплава металла, то можно получить такие образцы, в которых будет находиться всего одно кристаллическое зерно — один кристалл. Такие однокристалльные образцы называются *монокристаллами*.

В природе встречаются довольно большие монокристаллы минералов, а иногда и металлов (самородки золота). Можно получить

монокристаллы многих веществ (в том числе и металлов) искусственно. Для этого приходится соблюдать иногда очень тонкую и достаточно сложную технологию.

Наглядным примером анизотропии механической прочности кристалла является способность кристаллов слюды легко расщепляться на тонкие листочки по определенному направлению и обладать достаточной прочностью в перпендикулярном направлении. Монокристаллы некоторых металлов (цинка, висмута, сурьмы) тоже довольно легко скалываются по определенным плоскостям. Плоскость скола при этом представляет

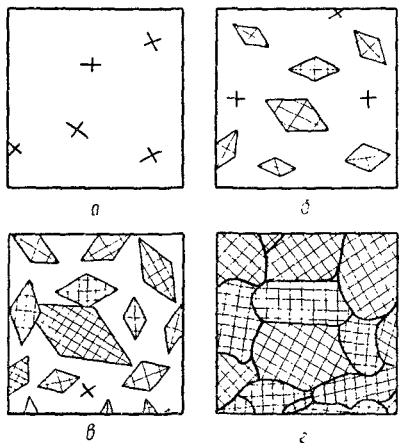


Рис. 1.14

собой хорошее зеркало. Из пройденного ранее материала известны примеры анизотропии электрических свойств пьезоэлектрических кристаллов, анизотропия оптических свойств (двойное лучепреломление). Исследования показали, что кристаллы могут обладать анизотропией теплопроводности, электропроводности, магнитных свойств и пр.

Анизотропия проявляется и в поверхностных свойствах кристаллов. Например, коэффициент поверхностного натяжения для разнородных граней кристалла имеет различную величину. При росте кристалла из расплава или раствора это является причиной различия скоростей роста разных граней. Анизотропия скоростей роста обуславливает правильную форму растущего кристалла.

Анизотропия поверхностных свойств проявляется в различии скоростей растворения разных граней кристалла, электродных

потенциалов, адсорбционной способности, химической активности разных граней одного и того же кристалла.

В чем же причина анизотропии кристаллов? Причина анизотропии состоит в том, что кристаллы имеют строго упорядоченное строение. Важнейшим следствием упорядоченной структуры является анизотропия физических свойств кристалла.

Поясним сказанное рис. 1.15, на котором изображена схема расположения атомов в кристалле. Плоскость рисунка совпадает с одной из плоскостей, проходящей через узлы кристаллической решетки. Можно сказать, что кристалл представляет собой пачку таких плоскостей, лежащих как листы бумаги в книге.

Если произвести сечение такого кристалла плоскостями, перпендикулярными плоскости чертежа, то в зависимости от ориентации плоскостей сечения густота расположения атомов на них будет различной. На рис. 1.15 на-

правления секущих плоскостей изображены сплошными линиями. Из рисунка хорошо видно, что плотность «населения» плоскостей атомами различна; если расположить эти плоскости в порядке убывания поверхностной плотности атомов, то получится следующий ряд:

(010) (100) (110) (120) (320).

Вместе с тем видно, что расстояния между смежными секущими плоскостями тем больше, чем плотнее «населенность» их атомами.

Легко представить себе, что в наиболее плотно заполненных плоскостях атомы прочнее связаны друг с другом, так как расстояния между ними меньше. С другой стороны, наиболее плотно заполненные плоскости, будучи удаленными друг от друга на относительно большие расстояния, чем мало заселенные плоскости, будут слабее связаны друг с другом. Следовательно, наш условный кристалл обладает анизотропией механической прочности: легче всего его расколоть по плоскости (010).

На основании изложенного можно сделать обобщение, что и другие физические свойства кристалла (тепловые, электрические, магнитные, оптические) могут быть различными по разным направлениям.

Приведем некоторые данные, иллюстрирующие анизотропию физических свойств кристаллов. Модуль упругости монокристаллов железа для трех основных кристаллографических направлений

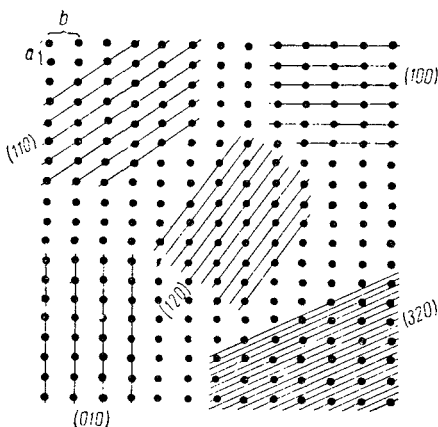


Рис. 1.15

[100], [110] и [111] равен соответственно $1,33 \cdot 10^6$, $2,20 \cdot 10^6$ и $281 \cdot 10^6$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.

Численные значения некоторых физических свойств кристаллов для разных направлений могут иногда различаться на несколько порядков. У кристаллов графита, например, удельное электрическое сопротивление по направлению [001] (гексагональная система) почти в сто раз больше, чем по перпендикулярному направлению. Измерение скорости самодиффузии собственных атомов в монокристаллах висмута показало, что минимальная и максимальная величина ее для разных направлений отличаются примерно в миллион раз. Анизотропия тепловых свойств кристаллов рассматривается в гл. II, § 3 и 4.

Один и тот же кристалл может быть изотропным в отношении одного свойства и анизотропным в отношении другого. Например, кристалл поваренной соли изотропен относительно диэлектрической проницаемости, коэффициента теплового расширения, показателя преломления, но анизотропен в отношении механических свойств и в отношении скоростей роста и растворения граней.

Анизотропия физических свойств кристаллов используется в технике, базирующейся на применении монокристаллов (полупроводниковая электроника, электро- и радиотехника, кристаллооптика и др.). Монокристаллические элементы полупроводниковых приборов, стабилизаторов частоты, пьезодатчиков, оптических приборов (вспомните, например, устройство призмы Николя) изготавливаются со строгим учетом кристаллографического направления. Для этих целей нужно изготовить монокристаллический образец не только определенной чистоты, формы и размеров, но и с пужной ориентацией кристаллографических осей.

§ 5. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

В ряде случаев дальний порядок наблюдается и в жидкой фазе. Это так называемое *жидкокристаллическое*, или *мезоморфное* состояние. Структурные свойства жидких кристаллов являются промежуточными между свойствами твердого кристалла и жидкости (отсюда и название «мезофаза» — промежуточная фаза). В твердых кристаллах наблюдается дальний порядок по всем трем направлениям, в обычных (аморфных) жидкостях дальний порядок отсутствует, а в жидких кристаллах имеет место одноосный дальний порядок. Это значит, что упорядоченное расположение молекул в жидких кристаллах наблюдается лишь по одному направлению, а по другим двум перпендикулярным направлениям дальнего порядка нет.

Структура, соответствующая жидким кристаллам, возникает в органических веществах, молекулы которых имеют нитевидную вытянутую форму (без разветвлений) или же форму плоских пластин. В таких жидкостях наблюдаются как области аморфной жидкости,

где обнаруживается лишь ближний порядок в ориентации нитевидных молекул, так и в области жидких кристаллов, где имеет место одноосный дальний порядок. Исследования показали, что каждое двухсотое сложное органическое вещество образует жидкие кристаллы. В настоящее время изучено более 3000 веществ, образующих жидкие кристаллы.

Различают два основных типа жидких кристаллов: «нематический» и «смектический». Термин «нематический» происходит от греческого слова «нема» — нить. Под микроскопом в препаратах веществ, находящихся в нематическом состоянии, видны тонкие подвижные нити. В нематических жидких кристаллах упорядоченность ориентации состоит в том, что в определенном объеме, соответствующем одному «кристаллическому зерну», продольные оси всех молекул параллельны. Схема расположения молекул в нематических жидких кристаллах показана на рис. 1.16, а, где видно,

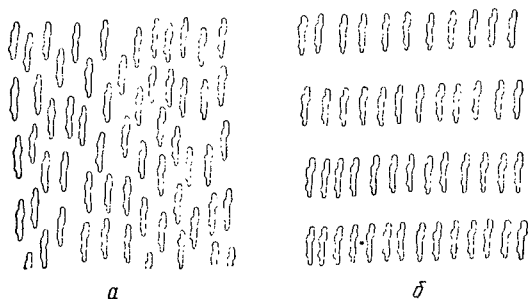


Рис. 1.16

что продольные оси всех молекул расположены вертикально, а какой-либо другой дальний порядок в расположении молекул отсутствует.

Еще более своеобразна структура смектических жидких кристаллов, обнаруженных впервые у мылообразных веществ. Само название «смектический» происходит от греческого «смегма», что означает мыло. В них молекулы расположены слоями, как это показано на рис. 1.16, б.

Растворенное в воде мыло образует смектические жидкие кристаллы. Молекула мыла имеет форму палочки (длина — 30—40 Å, поперечник — 4 Å) и обладает свойствами электрического диполя. Тот конец молекулы, на котором проявляется отрицательный заряд, тяготеет к молекулам воды. Это и является причиной упорядоченной ориентации молекул мыла по отношению к воде. Мыльный раствор (в воде) состоит из большого числа двойных слоев молекул мыла, разделенных слоем воды (рис. 1.17). На рис. 1.17 отрицательно заряженный конец молекулы мыла изображен кружочком. Этими концами

молекулы мыла закрепляются на слоях воды, а продольные оси молекул мыла ориентируются перпендикулярно к поверхности этих слоев. Внутри слоя молекулы мыла расположены тесно, но в ближнем порядке. Если в воде немного мыла, то двойные слои молекул мыла разделены толстыми слоями воды. Толщина этих слоев уменьшается по мере увеличения концентрации растворенного мыла, достигая минимума (около 20 А) в насыщенном растворе.

Двойные слои, образующие жидкий смектический кристалл, обладают большой подвижностью, что в известной мере определяет моющие свойства мыла. Почти все загрязнения (жиры, масла, смолы, сажа, пыль) гидрофобны. Вода, обладая большим коэффициентом поверхностного натяжения (72 дин/см), не смачивает загрязненные поверхности. Она не может проникнуть в поры загрязнений, так как на несмачиваемой (гидрофобной) поверхности капли воды не растекаются, а стягиваются в «шарики» силами поверхностного натяжения. Мыла же являются поверхностно-активными веществами, их добавка к воде приводит к уменьшению коэффициента поверхностного натяжения водномыльного раствора примерно до 40 дин/см (это объясняется тем, что на поверхности мыльного раствора находятся молекулы мыла, а не молекулы воды). Уменьшение коэффициента поверхностного натяжения приводит к тому, что жидкость смачивает загрязнение, легко проникает в его поры, обволакивает частички «грязи» мыльной пленкой, изолируя частицы загрязнения друг от друга и отделяя их от загрязненной поверхности твердого тела.

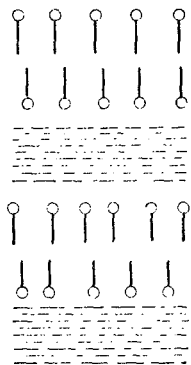


Рис 117

Таким образом, частички грязи и очищаемая поверхность покрываются слоями жидких кристаллов, которые легко скользят один по отношению к другому. Теперь уже при небольшом механическом воздействии частички грязи, обволакиваемые «шубой» жидких кристаллов, легко переходят в раствор и уносятся вместе с водой.

Немагический и смектический типы жидких кристаллов различаются не только по данным рентгеноструктурного анализа, но и при наблюдении в поляризационный микроскоп.

Жидкие кристаллы существуют в определенном интервале температур, различном для разных веществ. Для некоторых веществ область существования жидкокристаллического состояния ограничена температурным интервалом всего в 3° , но встречаются и такие соединения, для которых температурный интервал существования достаточно широк — $100\text{—}120^\circ \text{C}$. Некоторые вещества обладают несколькими жидкокристаллическими фазами (для каждой фазы — своя температурная область существования). При нагре-

вании они превращаются в обычную жидкость, а при охлаждении — в твердые кристаллы.

Установлено, что жидкокристаллическое состояние является фазовым состоянием, отличным от состояния обычной (аморфной) жидкости. Переход из одного фазового состояния в другое сопровождается (правда, незначительным) тепловым эффектом и изменением удельного объема.

Жидкие кристаллы, которые получают в процессе нагревания твердого вещества или в процессе охлаждения изотропной жидкости, называются *термотропными* жидкими кристаллами. Но есть и другой способ получения жидких кристаллов — растворение твердых кристаллов в определенных растворителях. По мере увеличения количества растворителя система становится сначала смектической, затем — нематической и далее — изотропножидкой. Жидкокристаллическое состояние в такой системе может быть получено и при обратном переходе — при уменьшении концентрации растворителя посредством испарения. Жидкие кристаллы, получаемые этим способом, называются *лиомотропными*. Водноспиртовой раствор олеата калия (жидкое калийное мыло) и обычные чернила (ненасыщенный раствор красителя в воде) являются системами, в которых при испарении растворителя возникает жидкокристаллическое состояние.

Жидкие кристаллы, обладая упорядоченной ориентацией молекул в одном из направлений, обладают и анизотропией физических свойств.

Анизотропия жидких кристаллов охватывает широкий ряд свойств: вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность, магнитные и диэлектрические свойства, скорость роста, показатель преломления (двойное лучепреломление). При всем этом в них сохраняется свойство текучести; вязкость вещества в жидкокристаллическом состоянии мало отличается от его вязкости в аморфножидком состоянии.

Граница раздела двух фаз (аморфной и кристаллической) или же граница раздела двух «кристаллических зерен» с разной ориентацией осей упорядоченной структуры в жидких кристаллах не является строго стабильной, а довольно легко перемещается. Это не должно казаться неожиданным, так как даже в твердых поликристаллических телах, где коэффициент вязкости на много порядков выше, имеет место явление рекристаллизации*.

* Под рекристаллизацией понимается изменение формы и размеров кристаллических зерен в поликристаллическом материале. При определенных условиях осуществляется собирательная рекристаллизация металлов, при которой размеры зерен достигают нескольких сантиметров. Переменная динамическая нагрузка, приложенная к металлическим деталям, тоже сопровождается рекристаллизацией материала, которая является причиной уменьшения прочности и ведет к поломке детали («усталость» металла).

Под влиянием внешних сил (электрическое и магнитное поле, ориентирующее действие поверхности* твердого тела *) в некоторых жидкостях, состоящих из вытянутых молекул, возникает упорядоченная (одноосная) ориентация молекул в большом объеме вещества. Весь объем жидкости в этом случае ведет себя, как одноосный жидкий монокристалл, проявляя при этом ярко выраженную анизотропию физических свойств (вспомните эффект Керра из темы «Поляризация света»).

Аналогично тому, как нельзя провести четкой грани между жидкостями и аморфными твердыми телами, в ряде случаев нельзя этого сделать и для кристаллического состояния: анизотропия структуры может наблюдаться как в твердом, так и в жидком состоянии. Принципиальное отличие в последнем случае состоит в степени упорядоченности, которая и определяет то, что фазовые состояния твердого и жидкого кристалла различны, переход твердый кристалл → жидкий кристалл → аморфная жидкость сопровождается тепловым эффектом.

Многие вещества в жидкокристаллическом состоянии обладают весьма ценным качеством: некоторые их свойства резко изменяются при сравнительно незначительном изменении внешних условий (температура, длина волны облучающего света, электрическое и магнитное поле и т. п.). Эта особенность жидких кристаллов уже сейчас привела к их практическому применению. Приведем несколько примеров.

На основе жидких кристаллов разработан преобразователь инфракрасного изображения в видимое. Основным элементом этого преобразователя является пленка жидкого кристалла, нанесенная на тонкую черную мембрану. Мембрана поглощает инфракрасное излучение и передает тепло слою жидкого кристалла. Цвет жидкокристаллической пленки (в отраженном свете) зависит от температуры, поэтому при освещении пленки белым светом получается видимое изображение участков пленки, облученных инфракрасным светом. Простота и малая стоимость описанного жидкокристаллического преобразователя по сравнению со сложными и дорогими электронно-оптическими преобразователями инфракрасного излучения говорят сами за себя.

Нематические лиотропные кристаллы используются при приготовлении поляроидов. Если такой жидкий кристалл дихроического вещества поместить между двумя предварительно натертыми в одном направлении прозрачными стеклами, то получается монокристаллическая нематическая пленка. Растворитель постепенно испаряется, и между стеклами остается тонкий слой ориентированных дихроичных кристалликов — поляроид.

Некоторые жидкие кристаллы весьма чувствительны к присутствию паров различных химических веществ: при наличии в воз-

* Вопрос об ориентации целых молекул жидкостей при адсорбции на поверхности твердого тела подробно рассматривается в монографии А. С. Ахматова «Молекулярная физика граничного трения» М., Физматгиз, 1963.

духе ничтожно малой концентрации этих веществ (порядка $10^{-4}\%$) структура жидкого кристалла изменяется, что сопровождается изменением его цвета.

При изучении ядерного магнитного резонанса (ЯМР) получается более четкая и полная картина ЯМР-спектров, если в качестве растворителей использовать нематические жидкие кристаллы. Необычайно велико значение жидких кристаллов в биологии и медицине. Многие вещества биологического происхождения имеют жидкокристаллическую структуру. Мы не будем перечислять эти вещества, укажем лишь, что жидкие кристаллы играют очень важную роль в процессах обмена живого организма. Содержание жидких кристаллов в организме резко повышается в случае некоторых болезнетворных процессов. Дезоксирибонуклеиновая кислота, несущая код наследственной информации, имеет жидкокристаллическую структуру. Мозг представляет собою сложную жидкокристаллическую структуру.

Распространенность жидкокристаллического состояния в живых тканях обусловлена его высокой чувствительностью к окружающей среде, гибкостью структуры и достаточной устойчивостью к внешним воздействиям. Основная особенность живой клетки — это обмен веществ, т. е. постоянное поглощение из окружающей среды и выделение в нее различных веществ. Жидкие кристаллы являются идеальным образованием для такого рода деятельности: они адсорбционно активны, могут растворять многие вещества даже иной молекулярной структуры (в отличие от кристаллов, растворяющих только изоморфные вещества), не изменяя при этом своей жидкокристаллической структуры. Сложность строения жидких кристаллов наряду с легкой заменяемостью в них молекул создает необходимое условие для быстрого и легкого обмена молекулами и для удержания молекул в клетке. Правильно расположенные элементы жидких кристаллов — прекрасная среда для действия сложных внутриклеточных катализаторов, например катализаторов роста и размножения. При соответствующих условиях жидкие кристаллы могут набухать и затем опять сжиматься, не теряя жидкокристаллического строения, в мышечных волокнах они могут растягиваться и сжиматься, не разрушаясь. Жидкокристаллические волокнистые образования обладают значительной прочностью, что необходимо для образования опорных тканей. Ко всем этим свойствам необходимо добавить необычайную чувствительность мезофазы ко всем внутриклеточным процессам, на них она реагирует мгновенно. Все это объясняет, почему жидкие кристаллы обнаруживаются в важнейших функциональных участках клетки.

Не вызывает сомнения предположение о том, что дальнейшие исследования жидкокристаллического состояния не только расширят применение жидких кристаллов в технике, но и помогут проникнуть в тайны биологических процессов.

§ 6. КЛАССИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ПО ТИПАМ СИЛ СВЯЗИ

Классификация кристаллов по кристаллическим системам (см. § 3 данной главы) дает представление о геометрических характеристиках кристалла, но не затрагивает вопроса о природе сил, удерживающих атомы (молекулы или ионы) в определенных местах друг относительно друга — в узлах кристаллической решетки.

Можно произвести классификацию кристаллов по другому принципу, а именно: в зависимости от физической природы сил, действующих между частицами кристалла. Тогда мы получим четыре типа кристаллов (и кристаллических решеток): ионные, атомные, металлические и молекулярные*. Классификация кристаллов, основанная на типах сил связи, позволяет сделать некоторые обобщения относительно свойств и поведения кристаллов, чего нельзя сделать, рассматривая только геометрию решеток.

ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В узлах кристаллической решетки ионных кристаллов находятся ионы. Ионы располагаются так, что силы кулоновского притяжения между ионами противоположного знака больше, чем силы отталкивания между ионами одного знака. Таким образом, ионная связь** обусловлена, в основном, электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов. Ионная связь является типичной для неорганических соединений. Силы электростатического притяжения и отталкивания между ионами обладают сферической симметрией. Поэтому ионы разных знаков будут вести себя подобно твердым шарам, притягивающимся друг к другу. Для превалирования сил притяжения над силами отталкивания нужно, чтобы при образовании ионного кристалла ближайшими соседями иона были бы ионы противоположного знака, причем ионы противоположного знака должны соприкоснуться (это соответствует более плотной упаковке). Соприкосновение ионов противоположного знака следует понимать условно в том смысле, что силы притяжения между этими ионами превалируют над силами отталкивания только в том случае, когда расстояние между центрами ионов больше некоторого равновесного расстояния r_0 , равного сумме ионных радиусов. Малейшее изменение межионного расстояния в сторону его уменьшения от r_0 вызовет возникновение сил отталкивания электронных оболочек (см. § 1 гл. 2), что позволяет в первом приближении

* Существует другая классификация кристаллов по типам сил связи, принятая в США, по которой кристаллы могут быть разделены на пять групп: молекулярные, ионные, валентные, валентно-молекулярные и металлические. Мы будем придерживаться классификации, описанной в тексте, которая принята в СССР.

** Другие названия ионной связи: полярная, электровалентная, гетерополярная.

рассматривать ионы как твердые шары. Из модели соприкасающихся шаров легко вычислить для данной температуры сумму ионных радиусов как расстояние между центрами ионов противоположного знака (см. § 7), а из сопоставления этих данных для ряда кристаллов можно определить и *ионный радиус* каждого иона. С изменением температуры изменяются размеры кристалла, следовательно, изменяются ионные радиусы.

Число ионов противоположного знака, которое составляет ближайшее окружение («антураж») данного иона в кристалле, называется *координационным числом* (K). Значение координационного числа определяется величиной отношения радиусов ионов противоположного знака (r_A/r_B). Чем ближе это отношение к единице, тем больше K .

Это видно из табл. 1.1

Таблица 1.1

Координационное число	12	8	6	4	2
Возможные величины отношений r_A/r_B	1	$1 > \frac{r_A}{r_B} > 0,73$	$0,73 > \frac{r_A}{r_B} > 0,41$	$0,41 > \frac{r_A}{r_B} > 0,22$	$0,22 > \frac{r_A}{r_B}$

Примеры. 1. NaCl — $r_{Na^+} = 0,98\text{Å}$; $r_{Cl^-} = 1,81\text{Å}$; $\frac{r_A}{r_B} = 0,54$ и $K = 6$. Это соответствует гранецентрированной кубической решетке. На рис. 1.18,а показано расположение узлов решетки NaCl,

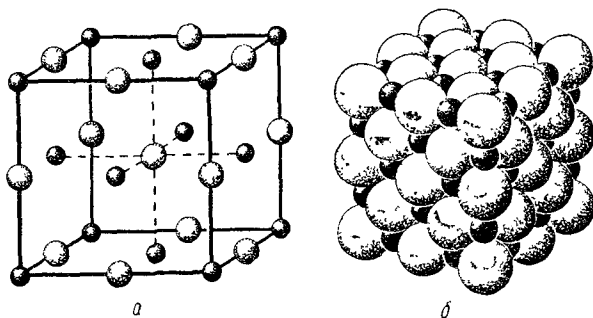


Рис. 1.18

причем черные кружки обозначают Na^+ , а белые — Cl^- . Из рисунка видно, что центральный ион хлора имеет шесть ближайших соседей (ионы натрия), с которыми он соединен пунктиром. Кристаллическая структура хлористого натрия может быть представлена как совокупность двух кубических гранецентрированных решеток Браве

из ионов натрия и хлора, смещенных друг относительно друга на половину ребра куба.

На рис. 1.18, б решетка NaCl представлена в виде модели, в которой соблюдены масштабы ионных радиусов.

$$2. \text{CsCl} - r_{\text{Cs}^+} = 1,65 \text{ \AA}, \quad r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}, \quad \frac{r_A}{r_B} = 0,91 \quad \text{и} \quad K = 8.$$

Структура хлористого цезия представляет собой совокупность двух примитивных кубических решеток Браве из ионов цезия и хлора, вдвинутых одна в другую по направлению пространственной диагонали на половину ее длины. В этом кристалле можно выделить ячейку в виде центрированного куба, в которой каждый положительный ион цезия окружен восемью отрицательными ионами хлора (рис. 1.19, а). Эта ячейка не будет являться элементарной ячейкой решетки Браве, но выбор ее удобен для расчета периода решетки (см. §7). На рис. 1.19, б изображена модель кристалла хлористого цезия с учетом относительного размера ионных радиусов.

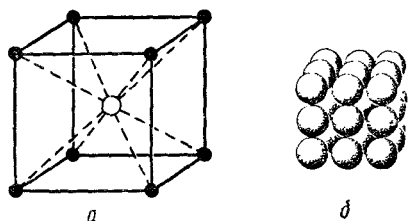


Рис. 1.19

Катионы обычно бывают меньших размеров, чем анионы, поэтому в ионных кристаллах катионы располагаются в пустотах, образованных при плотной упаковке более крупных шаров — анионов. Если же размеры катионов настолько велики, что они не помещаются в пустотах, то в этом случае катионы несколько раздвигают анионы, разрыхляя их плотную упаковку. Примеры плотной упаковки шаров одинакового радиуса приводятся на рис. 1.24 и 1.25.

«Выбор» типа решетки ионных кристаллов определяется соотношением ионных радиусов. Кристаллы хлористого натрия имеют структуру простой кубической решетки (не по Браве, как и в примере с CsCl) вследствие того, что размеры иона хлора (1,81 Å) почти вдвое превышают размеры иона натрия (0,98 Å); при таком соотношении ионных радиусов в центре кубической ячейки хлористого натрия свободное пространство оказывается недостаточным для размещения еще одного иона. Иначе дело обстоит с кристаллом хлористого цезия. Размеры ионов хлора и цезия близки (1,81 Å и 1,65 Å), пространство в центре элементарного куба оказывается достаточным для размещения еще одного иона, и энергетически выгоднее оказывается более плотно упакованная структура — объемноцентрированный куб.

Иллюстрацией определяющего значения соотношения ионных радиусов в «выборе» типа решетки ионного кристалла служит тот факт, что если под влиянием внешних воздействий (температура, давление) это соотношение существенно изменится, то изменится

и кристаллическая структура данного ионного соединения. Поясним это на примерах.

С повышением температуры радиус аниона увеличивается быстрее, чем радиус катиона, вследствие чего происходит увеличение разности размеров ионных радиусов. Поэтому некоторые кристаллы (например, хлористый цезий и хлористый рубидий) при повышении температуры изменяют свою кристаллическую структуру: из объемноцентрированного куба перестраиваются в элементарный куб.

Обратная перестройка наблюдается при увеличении давления, когда радиус аниона уменьшается быстрее, чем радиус катиона, — происходит сближение размеров ионных радиусов, которое может привести к переходу кристалла из примитивной кубической решетки в объемноцентрированную. Такого рода перестройка кристаллической структуры при повышении давления наблюдается у хлористого, бромистого и иодистого калия, бромистого и иодистого рубидия.

Из описания ионных кристаллов можно сделать вывод, что внутри них нельзя обнаружить такие группировки частиц, которые соответствовали бы молекулам. Поясним этот вывод следующими рассуждениями.

В кристалле поваренной соли каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия и наоборот (см. рис. 1.18, а). Все шесть ближайших соседей какого-либо иона, являющихся ионами противоположного знака, одинаково удалены от рассматриваемого иона, поэтому в таком кристалле не представляется возможным выделить какую-либо пару ионов (молекулу), более тесно связанных друг с другом, чем с другими соседями. Следовательно, в кристалле хлористого натрия не существует изолированной пары ионов, которую можно отождествить с молекулой NaCl .

Правильнее считать весь монокристалл ионного соединения одной гигантской молекулой, в которой каждый ион испытывает значительное взаимодействие со стороны всех остальных ионов.

При растворении в воде такой кристалл распадается на ионы, а при испарении — на молекулы.

Можно сказать, что плавление ионных кристаллов также приводит к образованию ионов, так как расплавы ионных солей обладают хорошей электропроводностью, а это говорит о достаточно высокой степени диссоциации жидкости.

Ионные кристаллы обладают малой электропроводностью при низких температурах, хорошей ионной проводимостью при высоких температурах и сильным инфракрасным поглощением.

В ионных кристаллах одинаковой структуры силы взаимодействия между положительными и отрицательными ионами тем больше, чем больше их валентность и чем меньше сумма их радиусов. А чем больше сила взаимодействия между ионами, тем выше твердость, температура плавления кристалла и тем меньше его растворимость.

В узлах кристаллической решетки атомных кристаллов находятся атомы того или другого вещества. Атомные или гомеоплярные решетки образуются при наличии так называемой *гомеоплярной*, или *ковалентной* связи.

Ковалентная (или гомеоплярная) химическая связь возникает между двумя атомами за счет образования общей пары валентных электронов по одному от каждого атома. Такой связью, например, связаны одинаковые атомы в молекулах H_2 , N_2 , O_2 и т. д.

Понимание природы ковалентной химической связи может быть достигнуто с помощью квантовомеханических представлений, учитывающих волновые свойства электрона.

Рассмотрим природу этой связи на примере молекулы водорода.

Молекула водорода, состоящая из двух протонов и двух электронов, является одной из простейших молекул. Система из двух атомов водорода схематически изображена на рис. 1.20, а. Протоны на схеме обозначены буквами a и b , а электроны — цифрами 1 и 2. Расстояния между элементами схемы обозначены буквой r с соответствующими индексами, не требующими пояснений. Плотность электронного облака, описывающего состояние электрона в атоме водорода, очень быстро падает с увеличением расстояния, поэ-

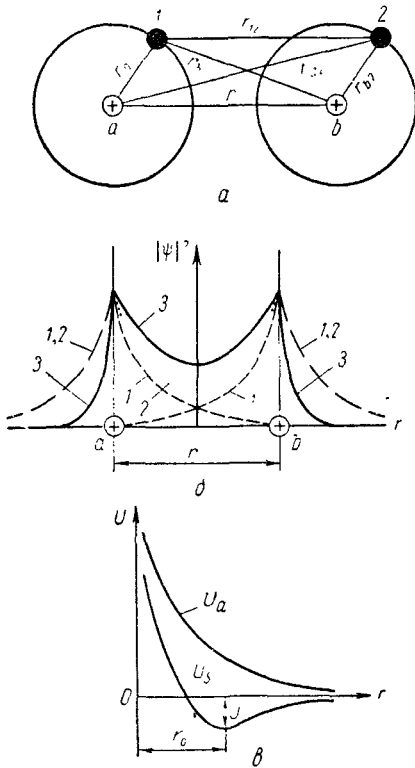


Рис 1.20

тому при больших расстояниях между протонами r атомы можно рассматривать, как изолированные, и энергию системы, состоящей из двух удаленных атомов, можно считать равной $2E_0$, где E_0 — энергия изолированного атома в невозбужденном состоянии.

По мере уменьшения расстояния r увеличивается степень перекрытия электронных облаков, т. е. увеличивается вероятность перехода электрона к «чужому» протону. Расчет показывает, что при $r \approx 50 \text{ \AA}$ электрон сможет побывать у «чужого» протона при-

мерно один раз за 10^{12} лет, при $r \approx 2 \text{ \AA}$ частота перехода увеличивается до 10^{14} сек^{-1} , при дальнейшем сближении атомов степень перекрытия электронных облаков растет и частота обмена электронов местами увеличивается настолько, что теряет смысл говорить о принадлежности электрона 1 протону a и электрона 2 — протону b . В этом случае в рассматриваемой системе возникает новое состояние, при котором электроны принадлежат одновременно обоим ядрам. Такие электроны называют *обобществленными*.

Перекрытие электронных облаков, приводящее к обобществлению электронов, не сводится к простому наложению друг на друга двух сферически симметричных электронных облаков изолированных атомов, а сопровождается существенным перераспределением электронной плотности и изменением энергии системы. При обобществлении электронов происходит втягивание электронных облаков в пространство между ядрами атомов: в пространстве между ядрами плотность электронного облака будет больше, чем должна была бы получиться плотность облака при простом сложении двух электронных облаков изолированных атомов, в то же время на небольшом расстоянии от ядер вне этого пространства плотность электронного облака становится меньше, чем в изолированных атомах. Описанное распределение электронной плотности в системе из двух атомов водорода показано на рис. 1.20, б. Штриховая линия 1 показывает плотность электронных облаков изолированных атомов, пунктирная линия 2 показывает суммарную плотность, которая получилась бы при простом наложении электронных облаков двух изолированных атомов, сближенных до расстояния r ; на участках 1, 2 кривые 1 и 2 практически сливаются. Сплошная жирная кривая 3 показывает распределение плотности электронного облака в молекуле водорода вдоль оси, соединяющей ядра атомов.

Появление состояния с повышенной плотностью электронного облака в межъядерном пространстве вызывает уменьшение энергии системы и приводит к возникновению сил притяжения между ядрами.

В основе возникновения гомеополлярной связи лежит *обменное взаимодействие* или *обменный эффект*, обусловленный обменом атомов электронами и имеющий чисто квантовую природу. Силы такого взаимодействия называются *обменными силами*, а их энергия — *обменной энергией*.

Обменное взаимодействие возникает и между другими тождественными частицами, например, между протонами или между нейтронами, когда они сближаются до расстояний, обеспечивающих существенное перекрытие волновых функций этих частиц, что имеет место в атомном ядре.

В зависимости от ориентации спинов обобществленных электронов обменное взаимодействие может проявляться в возникновении сил притяжения или отталкивания между сближающимися атомами.

На рис. 1.20, в изображены графики энергии взаимодействия двух атомов водорода для симметричного U_s и для антисимметричного

U_a состояния в зависимости от расстояния между атомами. Симметричное состояние возникает при антипараллельной (противоположной) ориентации спинов обобществленных электронов, а антисимметричное — при параллельном направлении спинов. За нулевой уровень отсчета энергии принята энергия $2E_0$ (т. е. энергия двух изолированных атомов водорода).

Из рисунка видно, что для антисимметричного состояния энергия системы непрерывно возрастает по мере сближения атомов, что соответствует наличию сил отталкивания между атомами и, очевидно, не может привести к образованию молекулы водорода. Для симметричного состояния с уменьшением r энергия системы сначала уменьшается, достигая минимума при $r = r_0$, а затем резко возрастает. Уменьшение энергии системы U_s с уменьшением расстояния при $r > r_0$ говорит о том, что на этом участке превалируют силы притяжения между атомами. При $r = r_0$ для симметричного состояния сила притяжения, обусловленная обменным взаимодействием, уравнивает результирующую кулоновскую силу между элементами системы, проявляющуюся в виде силы отталкивания. Наличие минимума на кривой U_s показывает возможность существования устойчивой системы из двух атомов водорода — молекулы водорода, для разрушения которой требуется затратить энергию, равную глубине потенциальной ямы U .

Количественный расчет молекулы водорода, произведенный Гейтлером и Лондоном в 1927 г., приводит к таким значениям r_0 и U : $r_0 = 0,735 \text{ \AA}$, $U = 4,37 \text{ эв}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными: $r_0 = 0,753 \text{ \AA}$, $U = 4,38 \text{ эв}$.

Ковалентная связь образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая часть электронного облака коллективизированных электронов. Это означает, что такая связь имеет направленный характер.

Вследствие того, что ковалентная связь возникает посредством взаимодействия валентных электронов, кристаллы, в которых атомы связаны такой связью, иногда называют *валентными*.

Представление о перекрывании электронных облаков соседних атомов и обменном направленном взаимодействии двух электронов с антипараллельными спинами составляют основу современной теории строения молекул. Эти представления дали простое объяснение загадочной способности химических сил к насыщению. Действительно, к молекуле водорода не может присоединиться еще один атом водорода, так как спин его электрона параллелен спину одного из электронов, входящих в молекулу водорода, и между ними возникнут силы отталкивания, препятствующие присоединению третьего атома.

В атомных кристаллах атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, связаны со своими ближайшими соседями ковалентной связью. Этот тип связи характеризуется ярко выраженной направленностью. Это значит, что под влиянием гомеоплярной

связи атомы не только устанавливаются на определенных расстояниях друг от друга, но и образуют определенные пространственные конфигурации.

Гомеоплярная связь бывает не только между одинаковыми атомами, но и между атомами различных элементов (например, карбид кремния SiC , нитрид алюминия AlN и т. д.).

Обнаружено, что атомы элементов I и VII групп периодической системы (Na , Cl) имеют тенденцию к ионной связи, а атомы из средних групп (C , Si , Ge) имеют большую склонность к ковалентной связи. В ряде случаев бывает трудно определить, в какой степени данная связь является ионной или ковалентной. Тогда говорят о промежуточном типе связи.

В атомных кристаллах тоже нельзя выделить отдельных группировок частиц, которые можно было бы назвать молекулами. Весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу с ковалентной связью. При разрушении ковалентной связи (плавление или растворение кристалла) никогда не возникает ионов;

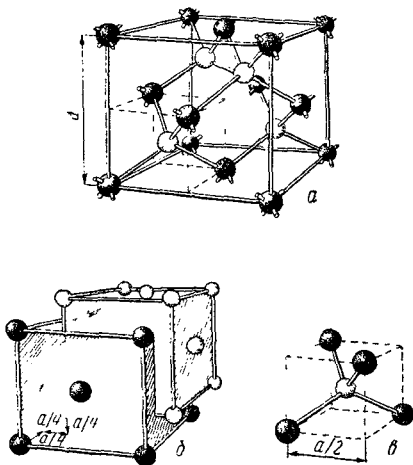


Рис. 1.21

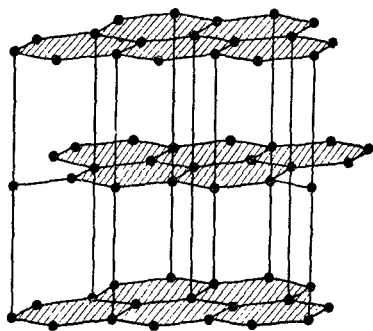


Рис 1 22

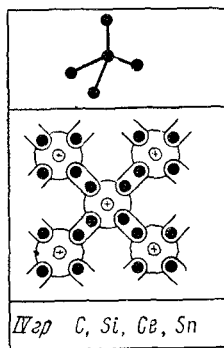


Рис 1.23

в расплаве или в растворе обнаруживаются нейтральные атомы или молекулы.

На рис. 1.21, а и 1 22 показаны две атомные решетки углерода: на первом — решетка алмаза, на втором — решетка графита. Атом

углерода имеет четыре валентных электрона, он может образовать четыре ковалентных связи с соседними атомами, расположенными в вершинах тетраэдра. Такую же структуру имеют кристаллы кремния, германия, олова (серого). Схема такой связи показана на рис. 1.23.

Решетку алмаза можно рассматривать как наложение двух кубических гранцентрированных решеток Браве, сдвинутых друг относительно друга в направлении объемной диагонали на четверть ее длины (рис. 1.21, б). Постоянная решетка алмаза a равна 3,56 Å, а расстояние между соседними атомами, связанными ковалентной связью, составляет 1,54 Å. Элементарная ячейка решетки показана на рис. 1.21, в.

Структура графита (рис. 1.22) является типичным примером слоистой решетки. Слои образованы рядом параллельных плоских сеток, состоящих из атомов углерода, расположенных в вершинах правильных шестиугольников с длиной стороны, равной 1,42 Å. Внутри слоя атомы углерода связаны ковалентной связью. Расстояние между слоями в 2,36 раза больше, чем расстояние между соседними атомами внутри слоя, и равно 3,35 Å. По-видимому, соседние слои связаны слабыми вандерваальсовыми силами (см. «Молекулярные кристаллы»). Этим объясняется чрезвычайно легкое скольжение графита в плоскостях, параллельных слоям.

Наличие различных видов связей в решетке графита ведет к поразительному сочетанию его свойств — он обладает очень низкой твердостью (за счет скольжения в плоскостях, параллельных слоям с ковалентной связью) и весьма высокой температурой плавления — около 4000° С.

Алмаз и графит являются двумя различными кристаллическими формами одного и того же химического элемента — углерода. Оба эти кристалла «смонтированы» из одних и тех же «кирпичей» — атомов углерода. Но структура этих кристаллов различна, поэтому и физические свойства алмаза и графита резко различны: алмаз является самым твердым материалом (твердость по шкале Мооса—10), графит же настолько мягок, что им можно писать на бумаге; алмаз прозрачен, а графит черный; плотность графита — 2,1 г/см³, а алмаза — 3,5 г/см³, алмаз — хороший диэлектрик, а графит проводит электрический ток.

Сопоставление физических свойств алмаза и графита показывает, насколько велика роль структуры кристалла в определении его свойств.

Способность одного и того же вещества кристаллизоваться в различных кристаллических структурах, как это показано в примере алмаза и графита, называется *полиморфизмом*. Явление полиморфизма очень широко распространено. В сравнительно не большом интервале температур и давлений более половины химических элементов проявляют полиморфизм. Исследования кристаллической структуры элементов при высоких давлениях привел

к обнаружению ранее неизвестных полиморфных превращений. Круг полиморфных веществ расширился настолько, что стало возможным высказать предположение, что в природе вообще не существует элементов, сохраняющих одну и ту же структуру в достаточно широком интервале температур и давлений. Несколько примеров полиморфизма ионных кристаллов приведено выше.

Ярким примером полиморфизма может служить олово, которое существует в двух модификациях, весьма различающихся по своим свойствам: β -олово — обычное металлическое белое олово, устойчивое при температуре выше 13°C и α -олово — серое олово, устойчивое при температуре ниже 13°C . Белое олово (объемноцентрированная тетрагональная решетка) является типичным металлом. В кристалле белого олова атомы его удерживаются в узлах кристаллической решетки силами металлической связи (см. далее). В сером же олове (структура типа алмаза) — ковалентная связь; оно обладает полупроводниковыми свойствами. Плотность белого олова — $7,3 \text{ г/см}^3$, а серого — $5,8 \text{ г/см}^3$. Переход из β -фазы в α -фазу (полиморфное превращение) сопровождается тепловым эффектом, увеличением удельного объема на 25% и фактическим разрушением изделия, так как серое олово очень хрупкое и легко рассыпается в порошок. Это полиморфное превращение олова, происходящее в сильные морозы, получило наименование «оловянной чумы».

Ковалентная химическая связь очень прочна, поэтому атомные кристаллы отличаются высокой температурой плавления, большой твердостью и малой летучестью.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Аналогично ковалентным кристаллам химических элементов в узлах пространственной решетки металлических кристаллов размещаются совершенно одинаковые частицы (для простоты рассуждений речь идет о чистых металлах, а не о сплавах). Естественно предположить, что между этими одинаковыми частицами — ионами металла — не могут возникнуть силы взаимодействия, обеспечивающие ионную связь. Нельзя также объяснить образование металлического состояния с точки зрения ковалентной связи, при которой атом связан с каждым из своих соседей общей парой валентных электронов с антипараллельными спинами. Для установления таких связей у металлов недостает валентных электронов. Наиболее типичными металлами являются элементы первых трех групп периодической системы элементов, за счет своих валентных электронов они могли бы установить ковалентную связь с одним — тремя соседними атомами, тогда как в подавляющем большинстве металлических кристаллов координационное число равно 8—12.

Какие же силы действуют в металлическом кристалле? При конденсации паров металла в жидкое или твердое состояние его атомы сближаются настолько близко, что волновые функции валентных

электронов существенно перекрываются. Вследствие этого валентные электроны получают возможность переходить от одного атома к другому и могут довольно свободно перемещаться по всему объему металла. Таким образом, валентные электроны в металле нельзя считать связанными с одним или несколькими ионами металла, они являются общими для всего объема металла. Поэтому валентные электроны в металлах принято называть «обобществленными» или «коллективизированными».

Свобода движения валентных электронов внутри металлического кристалла и их большое число в единице объема позволяют провести некоторые аналогии между свойствами валентных электронов в металле и свойствами молекул газа: те и другие могут

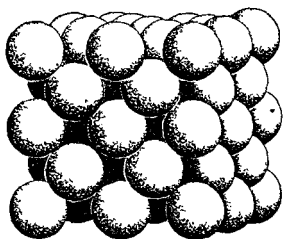


Рис 1 24

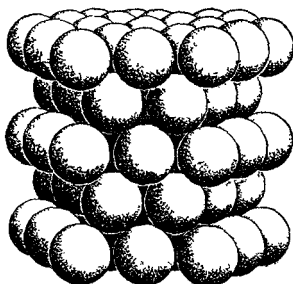


Рис 1.25

свободно перемещаться по всему объему (для газов это объем сосуда, а для электронов — объем кристалла). Поэтому для обозначения совокупности свободных валентных электронов внутри металлического кристалла употребляются термины: *электронное облако*, или *электронный газ*. Электронное облако является общим для всего кристалла, оно обладает «цементирующим» действием, связывая в прочную систему положительно заряженные ионы металла (без наличия «цементирующего» действия электронного газа одноименно заряженные ионы металла должны были бы удалиться друг от друга под действием кулоновских сил отталкивания).

Под влиянием двух противоположных сил — «стягивающего» действия «коллективизированных» электронов и сил отталкивания между ионами — последние располагаются на некотором равновесном расстоянии друг от друга, соответствующем минимуму потенциальной энергии системы.

Если исходить из модели плотной упаковки шаров, то можно определить атомный радиус элемента (как половину расстояния между соседними атомами). Атомный радиус металла значительно больше его ионного радиуса в каком-либо соединении. Например, радиус иона натрия в кристаллах поваренной соли равен 0,98 Å, а его атомный радиус в кристалле металлического натрия — 1,89 Å

Это говорит о том, что одновременно заряженные ионы металла в металлическом кристалле не могут сближаться так же тесно, как разноименные ионы в ионных соединениях.

Если предположить, что ионы металла имеют сферическую форму, то можно полагать, что структура таких кристаллов должна соответствовать плотной упаковке шаров одинакового размера. Возможны два способа плотной упаковки шаров, показанные на рис. 1.24 и 1.25: на первом изображена кубическая упаковка — гранецентрированный куб, на втором — плотная гексагональная упаковка. Последняя структура представляет собою две гексагональные решетки Браве, вдвинутые одна в другую. Элементарная ячейка такой решетки показана на рис. 1.26. Для шаров, упакованных в плотную гексагональную структуру, соотношение параметров c/a (рис. 1.26) равно 1,6333. Все металлы с плотной гексагональной структурой имеют отношение c/a либо меньше, либо больше этой величины. Это говорит о том, что ионы металлов не имеют сферической формы, а являются либо сплюснутыми, либо вытянутыми вдоль оси c . На рис. 1.27 и рис. 1.28 изображены оба эти варианта при $c/a < 1,6333$ и при $c/a > 1,6333$.

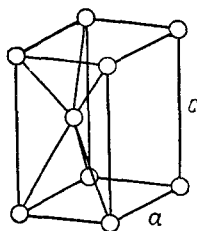


Рис. 1.26

Ближе всего к идеальной плотноупакованной гексагональной решетке подходит решетка магния, для которой $c/a = 1,6235$.

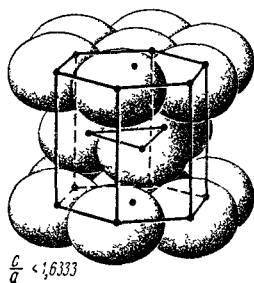


Рис. 1.27

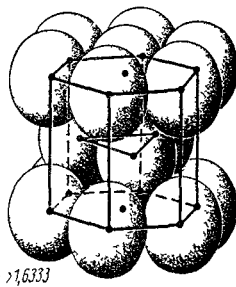


Рис. 1.28

Большинство чистых металлов имеет структуру описанных наиболее плотных упаковок ($K = 12$), либо ближайшую к ней по плотности — объемноцентрированный куб ($K = 8$).

Многим металлам присуще явление полиморфизма, они могут кристаллизоваться в различных α -, β -, γ -, δ - модификациях, устойчивых в различных интервалах температур.

Из характера металлической связи видно, что она должна быть более гибкой и эластичной, чем ионная и ковалентная. Большая

пластичность (ковкость) металлов является иллюстрацией этого. Наличие высокой концентрации свободных (коллективизированных) электронов обуславливает хорошую электропроводность и теплопроводность металлов.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В узлах кристаллической решетки находятся устойчивые молекулы, которые сохраняют индивидуальность не только в газообразной, но и в жидкой и твердой фазах (H_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ; CH_4 , CO_2 , H_2O). Молекулы удерживаются в узлах решетки довольно слабыми ван-дерваальсовыми силами, природа которых сводится к взаимодействию между молекулярными диполями.

Различают три вида взаимодействия молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса.

1. Если молекулы данного вещества являются электрическими диполями, то силы электростатического взаимодействия между ними

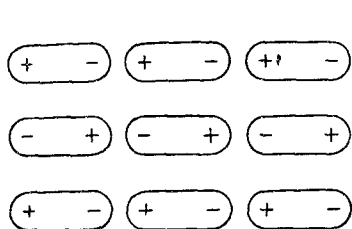


Рис. 1.29

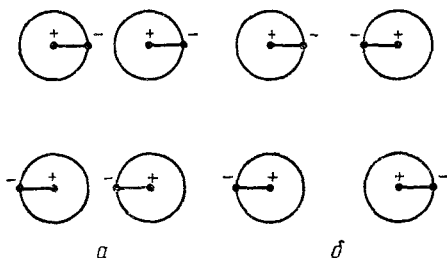


Рис. 1.30

будут стремиться расположить молекулы в определенном порядке, которому соответствует минимум потенциальной энергии системы (рис. 1.29). Такой тип взаимодействия полярных молекул, зависящий от их ориентации, называется *ориентационным*. Тепловое движение молекул стремится нарушить упорядоченное расположение молекул, поэтому энергия ориентационного взаимодействия уменьшается с повышением температуры.

2. неполярные молекулы некоторых веществ обладают высокой поляризуемостью, поэтому под влиянием внешнего электрического поля (например, при приближении полярной молекулы) у таких молекул возникает наведенный (индуцированный) электрический момент. При сближении такие индуцированные диполи будут взаимодействовать друг с другом аналогично взаимодействию жестких диполей. Такое взаимодействие называют *индукционным* или *поляризационным*. Энергия индукционного взаимодействия не зависит от температуры.

3. Возможен другой вид взаимодействия между нейтральными молекулами, получивший название *дисперсионного*. Поясним механизм возникновения дисперсионных сил на примере взаимодействия двух атомов водорода, когда они находятся достаточно близко друг к другу, но расстояние между атомами значительно больше того, при котором перекрываются электронные облака и возникают ощутимые силы обменного взаимодействия. Атом водорода представляет собою динамическую систему, которая только в среднем является электрически нейтральной. В каждый же отдельный момент времени система протон—электрон обладает мгновенным дипольным моментом, равным произведению заряда электрона на радиус его орбиты. Если в двух близко расположенных атомах водорода электроны движутся синхронно и мгновенные значения их дипольных моментов совпадают по направлению (рис. 1.30, а), то между этими нейтральными атомами возникнет сила притяжения, если же мгновенные дипольные моменты атомов противоположны, то они будут отталкиваться (рис. 1.30, б). Энергетически более выгодной является конфигурация соответствующая возникновению сил притяжения.

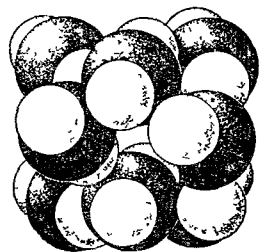


Рис. 1.31

Вообще, в молекулярных кристаллах могут одновременно проявляться все три вида взаимодействия. Большая доля энергии взаимодействия приходится на ориентационный и дисперсионный эффекты и меньшая — на индукционный.

Силы Ван-дер-Ваальса являются более короткодействующими, чем кулоновские силы. Кулоновские силы пропорциональны r^{-2} , а вандерваальсовы силы пропорциональны r^{-7} .

Геометрия молекулярных кристаллов может быть очень сложной, так как она должна соответствовать принципу плотной упаковки молекул, форма которых может быть самой разнообразной. Частицы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, даже в первом приближении нельзя уподобить шарам или сплюснутым сферам, как это делается для ионных, ковалентных и металлических кристаллов. На рис. 1.31 показана структура одного из простейших молекулярных кристаллов — углекислого газа (сухого льда). Темные шары — атомы углерода, белые — кислорода. Центры атомов кислорода и углерода в каждой молекуле лежат на одной прямой. Расстояние С—О в молекуле равно 1,3 Å, а между атомами кислорода соседних молекул — около 3 Å. Из рисунка видно, что молекула сохраняет индивидуальность в таком кристалле.

Вандерваальсовы силы всегда слабы, поэтому молекулярные связи четко проявляются лишь в тех случаях, когда они возникают между нейтральными атомами или молекулами. Молекулярная

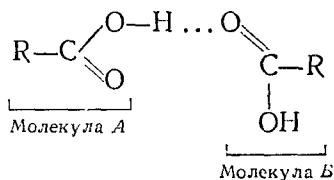
связь легко разрушается тепловым движением, вследствие чего молекулярные кристаллы плавятся при очень низких температурах (гелий, водород, азот, аргон) и легко испаряются (сухой лед — твердый углекислый газ).

Многие органические соединения (парафиновые цепи и жирные кислоты) образуют молекулярные кристаллы.

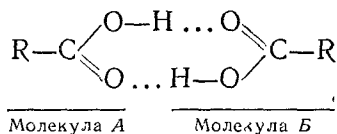
КРИСТАЛЛЫ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

В особый класс по типу связи выделяются кристаллы с водородными связями, хотя водородная связь является одним из видов межмолекулярного взаимодействия.

Водородная связь между двумя молекулами осуществляется водородным атомом, который, будучи химически связан с одной молекулой (например, через гидроксил), одновременно взаимодействует с атомом кислорода другой молекулы. Такая связь может быть как одинарной



так и двойной



В этих схемах водородная связь обозначена точками, R — углеводородный радикал. В первом случае атом водорода, имеющий истинную химическую связь с молекулой A , одновременно взаимодействует с карбонильным атомом кислорода молекулы B . Во втором случае обе карбоксильные группы участвуют в двойной водородной связи, создавая попарно связанные молекулы — димеры.

Двойная водородная связь, накладываясь на электростатическое взаимодействие полярных групп, существенно увеличивает прочность димеров.

Водородная связь наблюдается не только в конденсированных (твердом и жидком) состояниях, но также и в газообразном. Насыщенные жирные кислоты сохраняют димерную структуру в парообразном состоянии при относительно высокой температуре.

Полагают, что водородная связь может осуществляться также с атомами фтора, натрия, хлора и серы.

Соединения с водородной связью обладают тенденцией к полимеризации; энергия связи между молекулами при наличии водород-

ной связи больше, чем у аналогичных молекул без водородной связи. Водородная связь является важнейшей формой взаимодействия между молекулами воды, она является одной из причин, побуждающих молекулы ассоциировать в группы из двух, четырех или восьми молекул, что обуславливает аномальные физические свойства воды и льда.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СВЯЗЕЙ

Классификация кристаллов по типам связи весьма условна. Многие тела трудно отнести к тому или иному классу кристаллов по типу связи. Но, тем не менее, приближенная классификация кристаллов по типам связи полезна, хотя бы в том смысле, что знание преобладающего типа связи позволяет оценить энергию связи кристалла. Под энергией связи понимается энергия, необходимая для разъединения твердого тела на отдельные атомы, молекулы или ионы (в зависимости от типа кристалла: ковалентные и металлические кристаллы нужно разделить на атомы, ионные — на ионы, молекулярные и кристаллы с водородными связями — на молекулы).

В табл. 1.2 приводится классификация кристаллов по типам связей с указанием энергии связи.

Таблица 1.2

Тип кристалла	Пример	Энергия связи, ккал·моль ⁻¹
Ионный	NaCl	180
	LiF	240
С ковалентной связью	Алмаз	~ 170
	SiC	283
Металлический	Na	26
	Fe	94
Молекулярный	Ar	1,8
	CH ₄	2,4
С водородными связями	H ₂ O (лед)	12
	HF	7

Вандерваальсова связь является наиболее универсальной, она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь, энергия ее примерно на два порядка ниже энергии связи ионных и ковалентных кристаллов. Почти на порядок выше энергия связи кристаллов с водородными связями. Энергия металлической связи, возникающая в результате обобществления валентных электронов, по порядку величины сравнима с энергией связи ионных и ковалентных кристаллов, но все же меньше последней в несколько раз. Энергия связи определяет основные физические свойства кристаллов, которые указаны при описании отдельных типов кристаллов.

ОСОБАЯ РОЛЬ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР*

Более глубокое рассмотрение вопроса о природе сил связи в кристаллах позволяет сделать вывод о том, что область проявления ковалентной связи не ограничивается только атомными кристаллами, а распространяется на ионные и металлические кристаллы. Оказывается, все ионные кристаллы имеют определенную долю ковалентности; в металлических кристаллах роль ковалентных связей тоже значительна.

Даже в таких типичных ионных кристаллах, каким является хлористый натрий, нельзя объяснить деталей его кристаллического

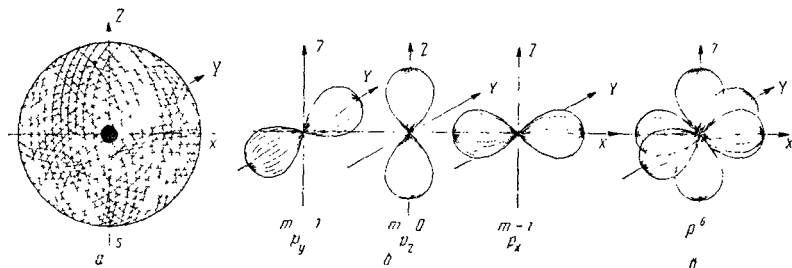


Рис 1.32

строения действием только лишь сил электростатического взаимодействия между разноименными ионами. Дело в том, что действием одних лишь центральных ненаправленных кулоновских сил нельзя объяснить возникновение сил, направленных вдоль ребер элементарного куба и «ответственных» за построение ионов хлора и натрия в простую кубическую структуру. Возникновение таких направленных сил объясняется проявлением обменного взаимодействия при перекрывании электронных облаков ионов хлора и натрия.

Ионы хлора и натрия имеют полностью застроенную внешнюю электронную оболочку, включающую в себя два s -электрона и шесть p -электронов. Согласно представлениям квантовой механики электронная плотность внешнего электронного облака таких систем имеет конфигурацию, показанную на рис. 1.32. Два внутренних s -электрона образуют электронное облако в виде шарового слоя

* Вопрос об особой роли обменного взаимодействия в образовании кристаллических структур в настоящее время не получил всеобщего признания, так как излагаемые в нем теоретические построения не имеют достаточных экспериментальных доказательств. Однако авторы считают целесообразным ознакомить читателей с этим новейшим оригинальным (хотя может быть и дискуссионным) представлением о природе ориентированных межатомных и межионных связей в металлах и ионных соединениях.

небольшого радиуса (рис. 1.32, а). Три пары p -электронов имеют электронные облака, которые изображаются в виде «восьмерок» или гантелей, вытянутых вдоль ортогональных осей координат (рис. 1.32, б), совокупность трех таких «восьмерок» образует секстет вытянутых по осям координат орбиталей, обладающих ортогональной симметрией (рис. 1.32, в). Продольный размер орбиталей значительно больше диаметра шарового s -слоя.

В образовании кристаллической структуры хлористого натрия существенную роль играет взаимодействие электронных p -орбиталей. В результате действия кулоновских сил разноименно заряженные ионы натрия и хлора сближаются до таких расстояний,

что их внешние электронные орбитали входят в соприкосновение своими вытянутыми концами и частично перекрываются (рис. 1.33). Такое перекрытие и обменное взаимодействие вследствие ортогональности p -орбиталей должно приводить к структуре элементарного куба (с учетом размеров ионных радиусов натрия и хлора — см. ранее «ионные кристаллы»).

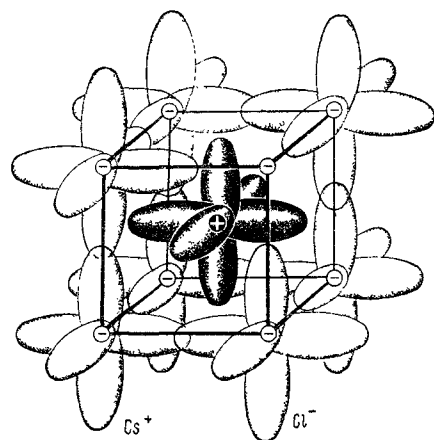


Рис. 1.34

сталической решетки направление сил обменного взаимодействия совпадает с направлением максимальных сил кулоновского притяжения — вдоль ребер куба

Аналогично можно пояснить ионно-ковалентную структуру кристалла хлористого цезия (рис. 1.34) Соотношение ионных ради-

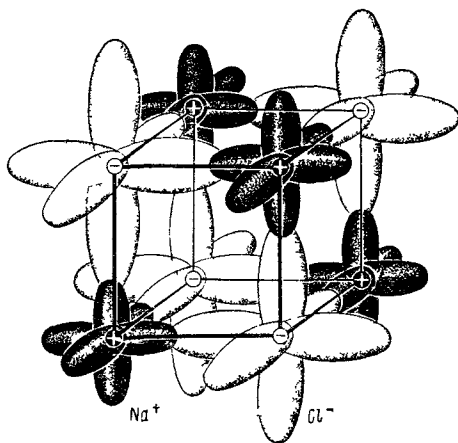


Рис. 1.33

Таким образом, центральные ненаправленные силы электростатического притяжения лишь сближают разноименные ионы, а обменное взаимодействие ортогонально расположенных p -орбиталей соседних ионов «организует» их в простую кубическую решетку. Для данной кри-

усов хлора и цезия позволяет этому кристаллу приобрести структуру объемноцентрированного куба. В этом случае перекрываются ортогональные p -орбитали одноименных ионов. Силы обменного взаимодействия направлены вдоль ребер элементарных кубов (имеются в виду две системы кубов: одна из ионов хлора, другая из ионов цезия; ортогональные p -орбитали соседних ионов цезия тоже перекрываются), а максимальные силы электростатического взаимодействия направлены иначе — по пространственным диагоналям куба.

Проанализируем табл. 1.3, в которой указана доля обменной ковалентной связи для ряда кристаллов в процентах.

Таблица 1.3

Кристалл	Доля ковалентной связи	Кристалл	Доля ковалентной связи	Кристалл	Доля ковалентной связи
LiF	11	BeO	37	InP	96
NaF	9	BeS	78	InAs	98
KF	8	CaO	21	InSb	99
CsF	7	CaS	57	InBi	99
				SiC	88
LiCl	37	BN	78	C	100
NaCl	33	AlN	57	Si	100
KCl	30	AlP	91	Ge	100
CsCl*	26	AlSb	96	α -Sn	100

* Данные приводятся для β -модификации CsCl (типа NaCl) при температуре выше 445° С.

Из данных таблицы видно, что доля ковалентной связи мала для кристаллов соединений элементов I и VII групп периодической системы элементов (соединений $A^I B^{VII}$), но она закономерно возрастает (с некоторыми исключениями) в ряде соединений $A^{II} B^{VI}$, $A^{III} B^V$ и достигает 100% для кристаллов элементов IV группы. Если сопоставить электрические свойства кристаллов с долей ковалентной и ионной связей, то можно сказать, что кристаллы с существенным преобладанием ионной связи являются типичными диэлектриками, а кристаллы с преобладанием ковалентной связи обладают полупроводниковыми свойствами.

Установление зависимости физических свойств кристаллов от их строения и характера связи — трудная, но очень важная задача. Решение этой задачи позволит создавать кристаллы с заранее заданными свойствами. В настоящее время в этом направлении делаются главным образом качественные оценки, которые, тем не менее, играют существенную роль в объяснении свойств материалов и в их целенаправленном создании.

Неудовлетворительным приходится считать представление о том, что существование металлических кристаллов обусловлено одним лишь «цементирующим» действием коллективизированных электронов. Ненаправленное взаимодействие коллективизированных электронов с положительными ионами металлов должно приводить к плотным кристаллическим упаковкам ($K = 12$), если предполагать, что металлические ионы обладают сферической симметрией внешних электронных оболочек. Но многие металлы имеют структуру объемноцентрированного куба с координационным числом, равным восьми, что свидетельствует о наличии направленных связей и требует введения представлений о несферической симметрии ионов.

В разделе «Металлические кристаллы» уже было пояснено, что силы связи в металлах не могут возникнуть за счет обменного взаимодействия валентных электронов вследствие малого количества последних. Кроме того, запятие валентных электронов в направленных ковалентных связях противоречит самой идее о свободных электронах, по которой электроны не рассматриваются локализованными в определенных направлениях.

Выход из создавшихся трудностей заключается в том, чтобы считать валентные электроны почти свободными, т. е. полностью сохранить модель коллективизированных электронов, а происхождение кристаллической структуры металлов искать во взаимодействии внешних оболочек металлических ионов.

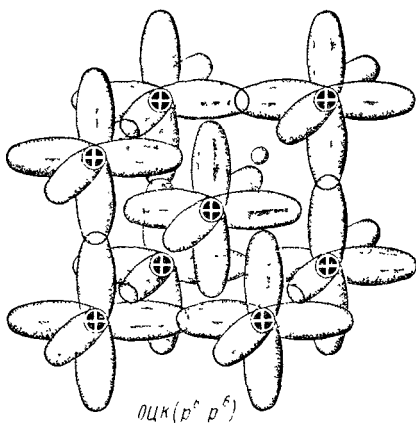


Рис 1.35

Рассмотрим природу химической связи в металлах на примере натрия, имеющего структуру объемноцентрированного куба (ОЦК). Натрий в кристаллической решетке однократно ионизирован. Главная компонента энергии решетки металлического натрия обусловлена «цементирующим» действием электронного газа. Если бы ионы натрия имели сферическую симметрию, то вследствие ненаправленного взаимодействия их с электронным газом они упаковались бы плотно ($K = 12$). Однако тот факт, что натрий имеет неплотную объемноцентрированную структуру ($K = 8$), указывает на дополнительное направленное взаимодействие ионов. Сближение ионов в результате взаимодействия с электронным газом приводит к перекрытию ортогональных p -орбиталей, что ведет к появлению обменных связей, направленных по ребрам куба и «ответственных» за возникновение объемноцентрированной структуры (рис. 1.35). Реша-

ющая роль обменных орбитальных связей в формировании структуры объемноцентрированного куба и родственных ей структур подтверждается энергетическими исследованиями.

Таким образом, кулоновское взаимодействие ионов в ионных кристаллах и металлическая компонента связи в металлах являются изначальной причиной, сближающей ионы до расстояний, обеспечивающих перекрытие электронных оболочек, а возникающие при этом силы обменного взаимодействия выполняют весьма существенную «организующую» функцию, обеспечивающую формирование конкретной кристаллической структуры.

С изменением температуры и давления изменяется конфигурация внешней электронной оболочки ионов металла (изменяется отношение c/a). Это обстоятельство, по-видимому, является причиной полиморфных превращений металлов.

§ 7. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПЕРИОДА РЕШЕТКИ

Если известен химический состав кристалла и определена его кристаллическая структура, то можно вычислить период решетки этого кристалла. Задача сводится к тому, чтобы установить число молекул (атомов, ионов) в элементарной ячейке, выразить ее объем через период решетки и, зная плотность кристалла, произвести соответствующий расчет. Поясним это на примере.

Найдем период решетки хлористого натрия, кристаллическая структура которого показана на рис. 1.18, а. Период решетки равен расстоянию между ближайшими одноименными ионами. Это соответствует ребру куба, который изображен на рис. 1.18, а. Рассчитаем число ионов натрия и хлора в этом элементарном кубе, объем которого d^3 (d — период решетки). По вершинам куба расположено восемь ионов натрия, но каждый из них является вершиной восьми смежных элементарных кубов, следовательно, данному объему d^3 принадлежит лишь одна восьмая часть иона, расположенного в вершине куба. Всего таких ионов натрия восемь, $\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$. Шесть ионов натрия расположены в центрах граней куба, но каждый из них принадлежит рассматриваемому кубу только на половину, $\frac{1}{2} \cdot 6 = 3$. Всего ионов натрия — четыре. Один ион хлора расположен на пересечении пространственных диагоналей куба, он целиком принадлежит нашему элементарному объему. Кроме того, 12 ионов хлора размещены по серединам ребер куба, каждый из них принадлежит объему d^3 лишь на одну четверть, так как одновременно принадлежит еще и трем другим соседним элементарным кубам; $\frac{1}{4} \cdot 12 = 3$. Всего в элементарном объеме d^3 содержится четыре иона натрия и четыре иона хлора, т. е. четыре молекулы хлористого натрия.

Следовательно, четыре молекулы хлористого натрия занимают объем d^3 , а на один моль кристалла придется объем

$$V_{\mu} = d^3 \frac{N_A}{4},$$

где V_{μ} — молярный объем, N_A — число Авогадро. С другой стороны, молярный объем можно найти, если массу моля μ разделить на плотность кристалла ρ :

$$V_{\mu} = \frac{\mu}{\rho},$$

следовательно,

$$d^3 \frac{N_A}{4} = \frac{\mu}{\rho}$$

и

$$d = \sqrt[3]{\frac{4\mu}{N_A\rho}}.$$

Подставив численные значения $\mu = 58,45$ кг/кмоль, $\rho = 2,17 \cdot 10^3$ кг/м³, получим

$$d = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 58,45 \text{ кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}}{2,17 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}}} = 5,64 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 5,64 \text{ \AA}.$$

В элементарную ячейку хлористого натрия (см. рис. 1.19, а) входит всего одна молекула.

Несколько сложнее установить число узлов, входящих в элементарную ячейку гексагональной системы. Судя по рис. 1.4 кажется, что центральный узел верхнего и нижнего оснований шестигранной призмы принадлежит всего шести элементарным призмам, сходящимся в этом узле тупыми углами (три призмы в первом «этаже», три во втором). Но тогда в соседнем узле 2 (рис. 1.36, а) элементарные призмы должны сходиться острыми углами (на рис. 1.36, а они обозначены пунктиром) и один узел 2 будет принадлежать двенадцати ячейкам (по шесть в одном «этаже»). Такое неравноправие узлов решетки, принадлежащих к одной плоскости (0001), противоречит здравому смыслу. Трудно предположить, что у одних ребер элементарные призмы срастаются только тупыми углами, а у других — только острыми. Логичнее полагать, что около каждого вертикального ребра элементарной призмы соединяются две призмы тупыми углами и две — острыми, как это показано на рис. 1.36, б. Тогда каждый узел, находящийся в вершине

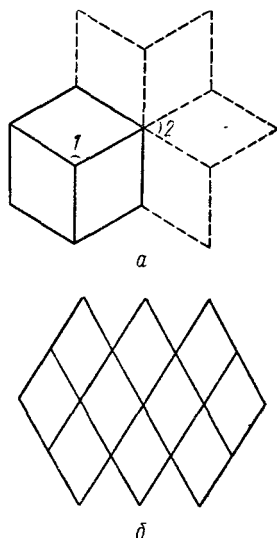


Рис. 1.36

призмы, будет принадлежать ей лишь на одну восьмую часть, а вся простая элементарная ячейка будет содержать один узел (плотно-упакованная — два).

§ 8. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ

Изложенные ранее рассуждения о строении кристаллов и о кристаллической решетке, строго говоря, относятся только к так называемым *идеальным* кристаллам. Всякий же реальный кристалл не имеет такой совершенной структуры и обладает рядом нарушений идеальной пространственной решетки, которые называются дефектами в кристаллах.

Дефекты в кристаллах подразделяют на нульмерные, одномерные и двумерные. Нульмерные (точечные) дефекты можно подразделить на энергетические, электронные и атомные.

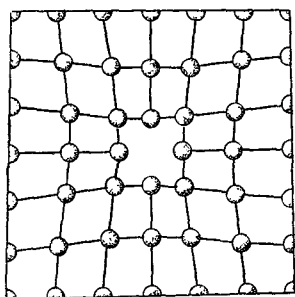


Рис. 1.37

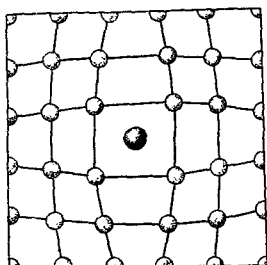


Рис. 1.38

Наиболее распространены энергетические дефекты — *фононы* — временные искажения регулярности решетки кристалла, вызванные тепловым движением (подробнее о фононах см. в гл. «Тепловые свойства твердых тел»). К энергетическим дефектам кристаллов относятся также временные несовершенства решетки (возбужденные состояния), вызываемые воздействием различных радиаций: света, рентгеновского или γ -излучения, α -излучения, потока нейтронов.

К электронным дефектам относятся избыточные электроны, недостаток электронов (незаполненные валентные связи в кристалле — *дырки*) и *экситоны*. Последние представляют собой парные дефекты, состоящие из электрона и дырки, которые связаны кулоновскими силами. Более подробно этот вопрос изложен в гл. 5.

Атомные дефекты проявляются в виде вакантных узлов (дефекты Шотки, рис. 1.37), в виде смещения атома из узла в междоузлие (дефекты Френкеля, рис. 1.38), в виде внедрения в решетку чужеродного атома или иона (рис. 1.39). В ионных кристаллах

для сохранения электронейтральности кристалла концентрации дефектов Шоттки и Френкеля должны быть одинаковыми как для катионов, так и для анионов.

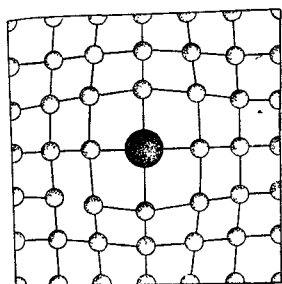


Рис. 1.39

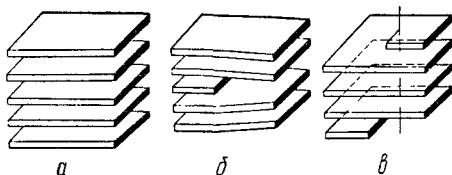
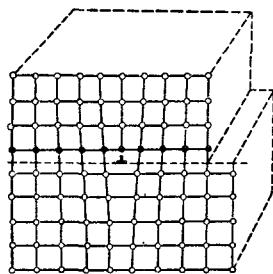


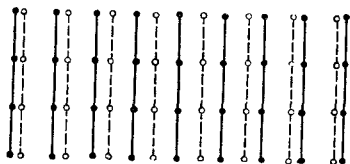
Рис. 1.40

К линейным (одномерным) дефектам кристаллической решетки относятся *дислокации* (в переводе на русский язык слово «дислокация» означает «смещение»). Простейшими видами дислокаций являются *краевая* и *винтовая* дислокации. О характере их можно судить по рис. 1.40—1.42.

На рис. 1.40, а изображено строение идеального кристалла в виде семейства параллельных друг другу атомных плоскостей. Если одна из этих плоскостей обрывается внутри кристалла (рис. 1.40, б), то место обрыва ее образует *краевую* дислокацию. В случае *винтовой* дислокации (рис. 1.40, в) характер смещения атомных плоскостей иной. Здесь нет обрыва внутри кристалла какой-нибудь из атомных плоскостей, но сами атомные плоскости представляют собой систему, подобную винтовой лестнице. По существу, это одна атомная плоскость, закрученная по винтовой линии. Если обходить по этой плоскости вокруг *оси винтовой дислокации* (штриховая линия на рис. 1.40, в), то с каждым оборотом будем подниматься или опускаться на один шаг винта, равный межплоскостному расстоянию.



а



б

Рис. 1.41

Рис. 1.41 поясняет схему *краевой* дислокации. Место обрыва атомной плоскости внутри кристалла обозначено на рис. 1.41, а перевернутой буквой Т. На рис. 1.41, б показан вид сверху на две

атомные плоскости, примыкающие с обеих сторон к краевой дислокации. Верхняя (сжатая) плоскость, показанная сплошными линиями, содержит на один ряд больше, чем нижняя (растянутая) плоскость, обозначенная пунктиром. Из рис. 1.41 видно, что искажение решетки, максимальное вблизи дислокации, быстро рассасывается при удалении от нее.

Детальное исследование строения кристаллов (с помощью электронного микроскопа и другими методами) показало, что монокристалл состоит из большого числа мелких блоков, слегка дезориентированных друг относительно друга. Пространственную решетку внутри каждого блока можно считать достаточно совершенной, но размеры этих областей идеального порядка внутри кристалла очень малы: полагают, что линейные размеры блоков лежат в пределах от 10^{-6} до 10^{-4} см. Сами же блоки повернуты относительно друг друга на небольшой угол, измеряемый несколькими

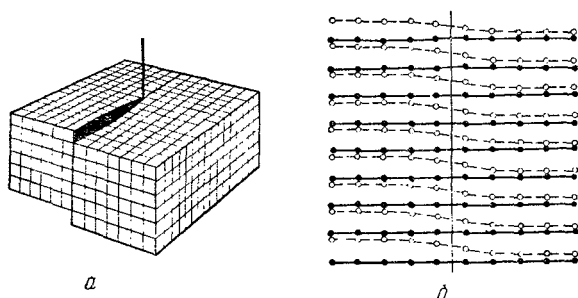


Рис. 1.42

угловыми секундами или минутами. Смещения блоков малы по величине и хаотичны по направлению, поэтому в среднем по всему объему монокристалла кристаллографические направления сохраняются без заметных отклонений.

Винтовая (спиральная) дислокация может быть пояснена с помощью представления о дезориентации блоков, как это показано на рис. 1.42. Участок, примыкающий к оси дислокации, представлен в виде двух блоков, один из которых как бы соскользнул на один период по отношению к соседнему блоку (рис. 1.42, а).

Если обойти по периметру верхней изогнутой поверхности двух блоков против часовой стрелки, то за один оборот произойдет подъем на высоту, равную межплоскостному расстоянию, т. е. получается такая же схема, какая изображена на рис. 1.40, в, за исключением того, что в схеме рис. 1.40, в для подъема нужно совершать обход вокруг оси дислокации по часовой стрелке.

На рис. 1.42, б изображены две соседние атомные плоскости, примыкающие к месту сдвига блоков. По отношению к трехмерному изображению (рис. 1.42, а) это будет вид справа. Ось винтовой

дислокации изображена вертикальной прямой, плоскость левого (сдвинутого вверх) блока — пунктирными линиями, а плоскость правого блока — сплошными. Как и в случае краевой дислокации, наибольшие искажения решетки имеют место вблизи оси дислокации. Область вблизи оси дислокации радиусом в несколько межатомных расстояний, в которых искажения решетки велики, называется *ядром дислокации*.

Любая конкретная дислокация может быть представлена как сочетание краевой и винтовой дислокации.

К двумерным (плоскостным) дефектам относятся границы между зернами кристаллов, ряды линейных дислокаций. Сама поверхность кристалла тоже может рассматриваться как двумерный дефект.

Точечные дефекты типа вакансий имеются в каждом кристалле, как бы тщательно он ни выращивался. Более того, в реальном кристалле вакансии постоянно зарождаются и исчезают под действием тепловых флуктуаций. По формуле Больцмана равновесная концентрация вакансий n_v в кристалле при данной температуре (T) определится так:

$$n_v = ne^{-\frac{E_v}{kT}}, \quad (1.1)$$

где n — число атомов в единице объема кристалла, e — основание натуральных логарифмов, k — постоянная Больцмана, E_v — энергия образования вакансий.

Для большинства кристаллов энергия образования вакансий примерно равна 1 эв, при комнатной температуре $kT \approx 0,025$ эв,

следовательно, $\frac{n_v}{n} \approx e^{-\frac{1}{0,025}} \approx 10^{-14}$. При повышении температуры относительная концентрация вакансий довольно быстро растет: при $T = 600^\circ \text{ К}$ она достигает 10^{-5} , а при 900° К — 10^{-2} .

Аналогичные рассуждения можно сделать относительно концентрации дефектов по Френкелю, с учетом того, что энергия образования внедрений значительно больше (порядка 3—5 эв).

Хотя относительная концентрация атомных дефектов может быть небольшой, но изменения физических свойств кристалла, вызванные ими, могут быть огромными. Атомные дефекты могут влиять на механические, электрические, магнитные и оптические свойства кристаллов. В качестве иллюстрации приведем лишь один пример: тысячные доли атомного процента некоторых примесей к чистым полупроводниковым кристаллам изменяют их электрическое сопротивление в 10^5 — 10^6 раз.

Дислокации, являясь протяженными дефектами кристалла, охватывают своим упругим полем искаженной решетки гораздо большее число узлов, чем атомные дефекты. Ширина ядра дислокации составляет всего несколько периодов решетки, а длина его достигает многих тысяч периодов. Энергия дислокаций оценивается

величиной порядка $4 \cdot 10^{-19}$ дж на 1 м длины дислокации. Энергия дислокаций, рассчитанная на одно межатомное расстояние вдоль длины дислокации, для разных кристаллов лежит в пределах от 3 до 30 эв. Такая большая энергия, необходимая для создания дислокаций, является причиной того, что число их практически не зависит от температуры (атермичность дислокаций). В отличие от вакансий [см. формулу (1.1)], вероятность возникновения дислокаций за счет флуктуаций теплового движения исчезающе мала для всего интервала температур, в котором возможно кристаллическое состояние.

Важнейшим свойством дислокаций является их легкая подвижность и активное взаимодействие между собой и с любыми другими дефектами решетки. Не рассматривая механизм движения дислокаций, укажем, что для того, чтобы вызвать движение дислокаций, достаточно создать в кристалле небольшое напряжение сдвига порядка $0,1$ кг/мм². Уже под влиянием такого напряжения дислокация будет перемещаться в кристалле, пока не встретит какого-либо препятствия, которым может быть граница зерна, другая дислокация, атом внедрения и т. д. При встрече с препятствием дислокация искривляется, огибает препятствие, образуя расширяющуюся дислокационную петлю, которая затем отщипывается и образует отдельную дислокационную петлю, причем в области обособленной расширяющейся петли остается отрезок линейной дислокации (между двумя препятствиями), который под воздействием достаточного внешнего напряжения снова будет изгибаться, и весь процесс повторится снова. Таким образом, видно, что при взаимодействии движущихся дислокаций с препятствиями происходит рост числа дислокаций (их размножение).

В недеформированных металлических кристаллах через площадку в 1 см² проходит 10^6 — 10^8 дислокаций, при пластической деформации плотность дислокаций возрастает в тысячи, а иногда и в миллионы раз.

Рассмотрим, какое влияние оказывают дефекты кристалла на его прочность.

Прочность идеального кристалла можно рассчитать как силу, необходимую для того, чтобы оторвать атомы (ионы, молекулы) друг от друга, либо сдвинуть их, преодолев силы межатомного сцепления, т. е. идеальная прочность кристалла должна определяться произведением величины сил межатомной связи на количество атомов, приходящихся на единицу площади соответствующего сечения кристалла. Прочность же реальных кристаллов на сдвиг обычно на три-четыре порядка ниже расчетной идеальной прочности. Такое большое снижение прочности кристалла нельзя объяснить уменьшением рабочей площади поперечного сечения образца за счет пор, каверн и микротрещин, так как при ослаблении прочности в 1000 раз каверны должны были бы занимать 99,9% площади поперечного сечения кристалла.

С другой стороны, прочность монокристаллических образцов, во всем объеме которых сохраняется приблизительно единая ориентация кристаллографических осей, значительно ниже прочности поликристаллического материала. Известно также, что в ряде случаев кристаллы с большим числом дефектов обладают более высокой прочностью, чем кристаллы с меньшим количеством дефектов. Сталь, например, представляющая собой железо, «испорченное» примесью углерода и другими присадками, обладает значительно более высокими механическими свойствами, чем чистое железо.

Разобраться в двояком влиянии дефектов кристаллической решетки на прочность кристалла позволила дислокационная теория пластической деформации. По этой теории процесс скольжения атомных слоев кристалла при пластической деформации происходит не по всей плоскости сечения кристалла, а начинается на нарушениях кристаллической решетки — дислокациях. Уже при небольших напряжениях дислокации начинают перемещаться (скользить) и выходят на поверхность кристалла, если не встречают препятствий на пути. Выход краевой дислокации на поверхность кристалла эквивалентен сдвигу части кристалла на величину, равную периоду решетки. Если бы в кристалле было очень небольшое число дислокаций, то и в этом случае начальная прочность кристалла оказалась бы во много раз ниже его идеальной прочности. Зато после выхода дислокаций на поверхность кристалла он избавился бы от дислокаций и стал бы идеально прочным.

Но в реальных кристаллах такая ситуация не наблюдается, так как плотность дислокаций и других дефектов достаточно велика (в наиболее совершенных кристаллах германия и кремния она равна 10^2 — 10^3 см⁻²), мала вероятность беспрепятственного выхода дислокаций на поверхность кристалла, существенную роль играет фактор размножения дислокаций на препятствиях, который поведет к дальнейшему снижению прочности.

Однако уменьшение прочности кристалла при увеличении концентрации дефектов имеет место до какого-то определенного предела. Дефекты решетки затрудняют движение дислокаций, а это уже является упрочняющим фактором.

В практике создания наиболее прочных материалов металловеды идут не по пути получения бездефектных кристаллов, а по пути создания однородных материалов с оптимальной плотностью дислокаций и других дефектов*. Это достигается комбинацией таких

* Другое направление в поисках прочности — создание бездефектных кристаллов, — хотя и имеет некоторые успехи (получены нитевидные кристаллы «усы» некоторых металлов и соединений, обладающие прочностью, близкой к теоретической), но не вышло пока за пределы лабораторных исследований. Основная причина трудности этого пути состоит в том, что малы размеры бездефектных кристаллов: диаметр — не более нескольких микрон, длина — не более 10—15 мм. Увеличение размеров сопряжено с появлением дефектов.

технологических операций, как легирование (введение небольшого количества примесей, которые сильно взаимодействуют с дислокациями и затрудняют их движение), закалка (создается мелкозернистая структура, границы зерен очень труднопроходимы для дислокаций), наклеп (прокатка, волочение, растяжение, вызывающие повышение количества дислокаций при деформации, дислокации фактически переплетаются, их движение затрудняется, прочность металла возрастает).

Наибольшее упрочнение металла получается при плотности дислокаций порядка 10^{12} — 10^{13} см². Дальнейшее повышение плотности дислокаций вызывает резкое уменьшение прочности металла. Это можно объяснить как потерю устойчивости решетки из-за внесения в нее слишком большого количества энергии, связанной с дислокациями.

Немаловажна роль дефектов решетки в процессах диффузии и самодиффузии в твердом теле.

Вследствие флуктуаций тепловых колебаний отдельные атомы или ионы могут срываться со своих мест в узлах кристаллической решетки, переходить в междоузлия и перемещаться внутри кристалла. Такой процесс «путешествия» собственных атомов или ионов по кристаллу в отличие от диффузии, где перемещаются атомы примесного вещества, называется самодиффузией. Процессы самодиффузии экспериментально обнаружены и достаточно исследованы с применением радиоактивных изотопов. Мы не будем разделять два этих сходных по механизму процесса и, говоря о диффузии, будем включать в это понятие и самодиффузию (разумеется, в тех случаях, в каких это уместно).

Возможны три механизма диффузии в твердом теле: 1) перемещение вакансий, 2) движение атомов внедрения и 3) взаимный обмен местами между атомами. Уже само название первых двух механизмов говорит о том, что они связаны с атомными дефектами решетки и невозможны были бы в идеальном кристалле. Третий механизм диффузии возможен и в бездефектном кристалле, но с энергетической стороны он менее вероятен, так как связан с одновременным перемещением двух или более атомов. В большинстве случаев в кристаллах преобладает диффузия за счет движения вакансий. Исключение из этого правила составляет группа сплавов, называемых твердыми растворами внедрения (атомы малого размера находятся в междоузлиях основного кристалла); в этих сплавах преобладающим является второй механизм.

Дислокации, движущиеся под влиянием механических напряжений могут накапливаться на границах блоков или зерен и создавать местные концентрации напряжений, достаточные для образования микротрещин. Скорость диффузии по микротрещине значительно выше, чем через междоузлия и даже чем по вакансиям кристалла.

Взаимодействие дислокаций с примесными атомами приводит к локальным изменениям концентрации примеси: в сжатой области кристалла вблизи краевой дислокации накапливаются чужеродные атомы с малым радиусом, а в растянутой области — с большим.

Процесс диффузии является определяющим в скорости протекания химических реакций в твердом теле, он также «ответствен» за ионную проводимость кристалла.

Винтовые дислокации играют важную роль при росте кристаллов.

Из изложенного в этом параграфе видно, что наличие дефектов вызывает многочисленные изменения в физических свойствах кристалла. Уменьше закономерно распределять дефекты по объему кристалла позволяет создать в одном образце области с разными типами проводимости, что является основой при изготовлении разнообразных полупроводниковых приборов.

§ 9. ПОЛИМЕРЫ

В настоящее время в практической деятельности человека все большее значение приобретают искусственно созданные (синтетические) материалы, получившие название *полимеров*. Существуют и природные полимеры (смолы, шеллак, канифоль, целлюлоза, каучук), но их значение по сравнению с синтетическими полимерами очень мало.

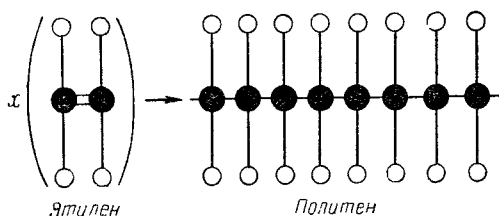


Рис. 1.43

Полимеры получают в результате реакции *полимеризации*, которая состоит в соединении большого числа одинаковых молекул, какого-нибудь ненасыщенного соединения в одну крупную молекулу. Хотя продукт реакции полимеризации — *полимер* — имеет такой же химический состав, как и исходный продукт — *мономер*, физические свойства их совершенно различны. Например, газ этилен (C_2H_4) при определенных физических условиях (высокое давление и температура) претерпевает процесс полимеризации, в результате которого получается твердый продукт — *полиэтилен* ($(C_2H_4)_n$), где n — число ассоциировавшихся молекул мономера, достигающее очень больших значений (до 5000).

Схема реакции полимеризации этилена показана на рис. 1.43: двойная связь в молекуле этилена разрывается, за счет появления ненасыщенных связей молекулы этилена «сшиваются» в очень длинную цепочку, кусочек которой изображен на рисунке.

Молекулярные веса твердых полимеров достигают десятков тысяч и даже миллионов. Это обстоятельство — большая величина молекул — значительно упрощает проблему изучения полимеров. Дело в том, что хотя линейные размеры «огромных» молекул полимеров настолько малы (10^5 — 10^6 см), что их нельзя увидеть с помощью оптического микроскопа, в масштабах микромира это настолько крупные частицы, что к ним можно применить закономерности классической механики. Квантово-механические представления, применяемые для рассмотрения явлений микромира, являющиеся гораздо более сложными, к молекулам полимеров могут не применяться.

Существуют полимеры, представляющие собой классические аморфные вещества, но с точки зрения структуры они для нас интереса не представляют. Рассмотрим полимеры, обладающие более или менее упорядоченной структурой.

Наблюдаются две конфигурации полимерных молекул. Либо молекула стремится вытянуться в нить (*линейные* полимеры), либо она имеет тенденцию свернуться «на себя» и образовать плотный клубок (*глобулярные* полимеры).

Глобулярные полимеры

Глобула — свернувшаяся в клубок молекула полимера — имеет настолько большие линейные размеры (100—300 Å), что ее можно увидеть в электронный микроскоп. В твердом полимере глобулы укладываются одна к другой по принципу плотной упаковки шаров (см. рис. 1.24, 1.25). Такая упорядоченная структура соответствует *глобулярному кристаллу*. Электронная микрофотография глобулярного кристалла вируса мозаичной болезни табака приводится на рис. 1.44.

Глобулярный кристалл имеет внешнюю гранку, и этим он похож на обычный кристалл. Но между ними есть существенное различие. В обычном молекулярном кристалле какого-нибудь низкомолекулярного вещества в узлах кристаллической решетки находятся совершенно одинаковые молекулы. Этого нет в глобулярных кристаллах. Любой полимер обладает в большей или меньшей степени «размазанностью» по молекулярным весам, следовательно, размер глобул не одинаков. Одною этого обстоятельства достаточно для пояснения того, что в глобулярном кристалле не может быть такой же строгой периодичности, как в обычном кристалле. Кроме того, несомненно различие в деталях внутренней упаковки отдельных глобул. Для наглядности можно сравнить глобулярный

кристалл со штабелем, сложенным из мешков картошки. «Идея» упаковки картофеля в каждом мешке одна и та же (плотная упаковка), но детальное расположение картофелин и число их в разных мешках различное. Вес мешков тоже не одинаков.

Степень упорядоченности глобулярных кристаллов может быть самой различной. Встречаются кристаллы с высокой степенью

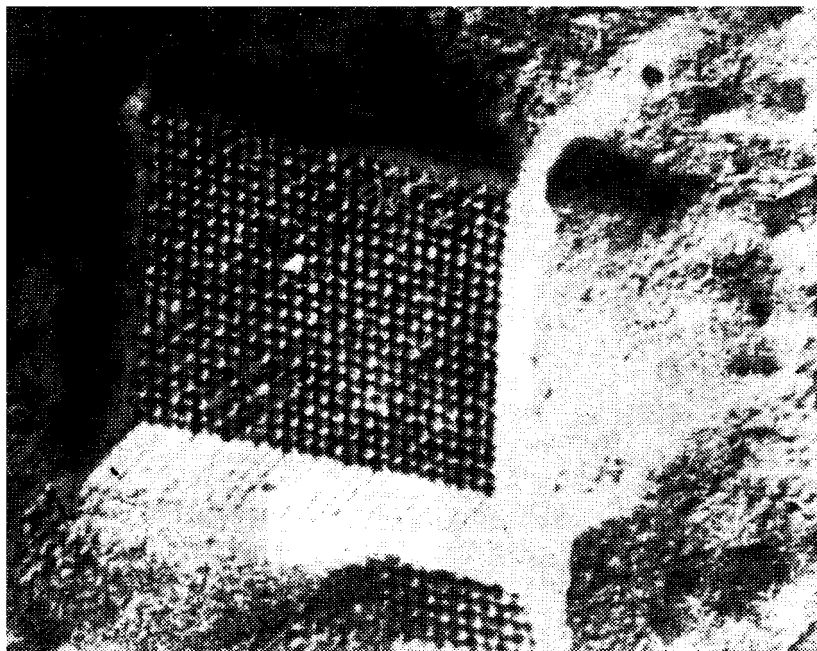


Рис 1 41

упорядоченности, в которых глобулы различаются лишь небольшими деталями. Но есть и такие, в которых внутреннее строение глобул совершенно различно. В последнем случае рентгенограмма хорошо ограненного глобулярного кристалла имеет такой же вид, как у аморфного образца (этот факт в свое время являлся загадкой для исследователей).

Линейные полимеры

Линейные полимеры подвергались многочисленным рентгеноструктурным исследованиям. Результаты исследований также показали, что эти полимеры обнаруживают как аморфную, так и кри-

сталлическую структуру. На этом основании до самых последних лет было принято считать, что линейные полимеры имеют структуру, схематически изображенную на рис. 1.45. Длинные нити полимерных молекул в определенных областях укладываются в параллельные пучки с более или менее строгой трехмерной периодичностью. Эти области соответствуют кристаллической структуре веществ (на рис. 1.45 такие кристаллические области обведены замкнутыми пунктирными кривыми линиями). За границами областей упорядоченного расположения нитеобразные молекулы хаотически перепутываются, образуя аморфную фазу вещества. Размеры областей кристаллического состояния во много раз меньше длины молекулы, поэтому одна и та же нитеобразная молекула может входить в несколько кристаллических областей.

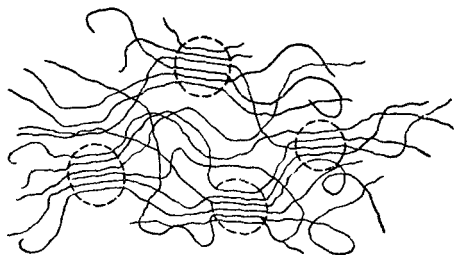


Рис. 1.45

Описанная модель строения линейных полимеров вызывает ряд серьезных возражений и поэтому считается ошибочной. Основное возражение сводится к тому, что в аморфной фазе полимера, представляющей собой область беспорядочно перепутанных нитевидных молекул, нельзя создать достаточно плотное вещество. Однако известно, что плотности аморфных и кристаллических линейных полимеров весьма мало различаются. Кроме того, по описанной модели трудно представить механизм растяжения и кристаллизации полимеров.

Более приемлемой следует считать так называемую *пачечную теорию*, созданную в последние годы. Сущность ее заключается в том, что линейные полимеры состоят из «пачек» молекул (параллельных пучков) как в кристаллической, так и в аморфной фазе. Различие кристаллического и аморфного состояния определяется внутренней структурой самих пачек. Это можно пояснить, рассмотрев поперечное сечение пачек молекулярных цепей.

Можно представить три способа расположения цепей в пачке (рис. 1.46). Если цепи упорядочены не только по взаимному располо-

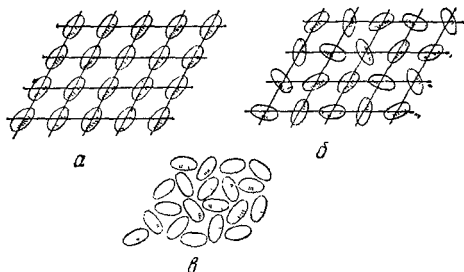


Рис. 1.46

жению, но и азимуты цепей* ориентированы параллельно (рис. 1.46, а), то это будет соответствовать кристаллическому порядку. Если в поперечном сечении пачек нет упорядоченности ни по азимуту, ни по расстоянию между цепями (рис. 1.46, в), то такая пачка образует аморфную область. Рис. 1.46, б отражает промежуточную структурную форму полимерного вещества, когда оси цепей расположены упорядоченно, а азимуты — беспорядочно. Такие мезоморфные (промежуточные) структурные формы обнаружены в некоторых полимерах. В них одновременно сочетаются элементы строгой кристаллической упорядоченности и элементы почти полного беспорядка. Для такого состояния введен термин «газокристаллическое» состояние.

Пачечная теория хорошо поясняет малое различие в плотностях аморфного и кристаллического состояния полимера. Процесс кристаллизации полимера в этом случае объясняется тоже довольно просто: перестройка обеспечивается поворотом азимутов цепей. По старой же теории, в которой аморфная фаза рассматривалась как клубок беспорядочно перепутанных нитей, объяснить процесс кристаллизации нельзя. Для осуществления его цепи молекул должны вышутаться из клубка и уложиться в упорядоченный пучок, что трудно представить по энергетическим и геометрическим соображениям.

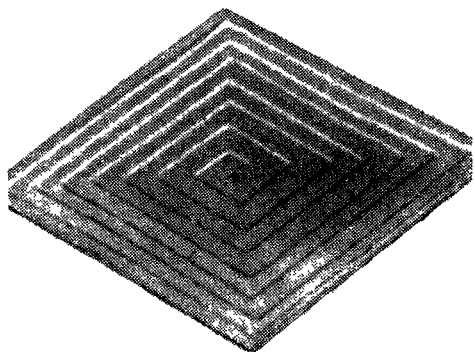


Рис. 1.47

В 1957 г. с помощью электронного микроскопа были обнаружены хорошо оформленные монокристаллы линейных полимеров. Существование их несовместимо со старой моделью строения линейных полимеров и легко поясняется по пачечной теории. На рис. 1.47 воспроизводится электронная микрофотография монокристалла парафина (увеличение 10 000). Правда, парафин является низкомолекулярным полимером, но и другие высокомолекулярные линейные полимеры (например, полиэтилен), способны образовывать монокристаллы, очень похожие на монокристаллы парафина*.

* Под азимутом цепи будем понимать направление какой-либо оси через поперечное сечение молекулы — нити. Пусть поперечное сечение молекулярной цепи — эллипс, если все большие оси эллипсов внутри пачки параллельны, то это и соответствует параллельности азимутов цепей.

* Не следует удивляться тому, что монокристалл парафина «оформлен» в виде закручивающихся по спирали площадок. Такая спиральная форма роста кристаллов очень широко распространена и обнаружена у большого числа самых разнообразных кристаллов, в том числе и у металлов.

Изучение структуры монокристаллов линейных полимеров привело к выводу о «складчатой» конфигурации молекул этих полимеров в кристалле. Экспериментальные данные, лежащие в основе этого вывода, заключаются в том, что толщина кристаллических слоев — ступенек (они ясно видны на рис. 1.47) оказалась одинаковой (100—120 Å) как для парафина, так и для полиэтилена. Кроме того, установлено, что молекулярные цепи расположены не в плоскости кристаллических слоев, а перпендикулярно к ним. Для парафина толщина кристаллического слоя совпадает с длиной молекул, а для полиэтилена, у которого длина молекул достигает 6000 Å, толщина атомного слоя в десятки раз меньше длины молекул. Очевидно, это можно объяснить, полагая, что молекулы полиэтилена в кристалле обладают «складчатой» конфигурацией; многократно изгибаясь под углом в 180°, они укладываются в кристаллическом слое небольшой толщины δ , как это изображено на

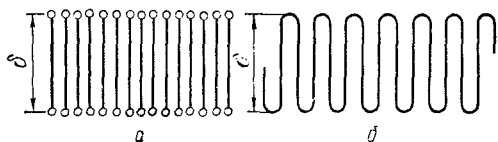


Рис. 1.48

рис. 1.48, б. Рис. 1.48, а иллюстрирует кристаллический слой парафина, а рис. 1.48, б — расположение длинной молекулы полиэтилена в тонком кристаллическом слое.

Несмотря на то, что производство и применение синтетических полимеров молоды («возраст» предприятий искусственного каучука около 40 лет, полиамиды (капрон) еще моложе — около 30 лет, многие материалы появились всего несколько лет назад), уже сейчас их роль в народном хозяйстве необычайно важна. Сейчас получены многие искусственные материалы, которые по качествам превосходят природные материалы.

Укажем некоторые применения полимеров. Полиамиды, например, капрон, применяются не только для бытовых изделий, но, обладая высокой прочностью и другими важными качествами, служат для изготовления технических изделий и деталей машин. В этой области полиамиды успешно конкурируют с цветными и черными металлами: 1 т капрона заменяет 8 т латуни или бронзы.

Полиэтиленовые трубы не корродируют и не лопаются при замерзании воды, они устойчивы к действию кислот и щелочей, вследствие чего незаменимы в химической промышленности.

Фторопласт-4 по химической стойкости превосходит золото и платину. Он устойчив к действию горячих кислот, щелочей и органических растворителей. На основе фторопластов и кремнийорганических полимеров изготавливаются жаростойкие лаки,

выдерживающие температуру до 400°C , и электроизоляционные покрытия.

Эпоксидные смолы применяют для склеивания всевозможных материалов (металлов, дерева, стекла, фарфора). Прочность клевого шва настолько высока, что позволяет изготавливать (без сварки или склеивания) такие конструкции, как мостовые фермы. В Советском Союзе уже эксплуатируется несколько мостов, изготовленных на клею. Например, новый мост через Москву-реку в Филях склеен из крупных железобетонных блоков.

Стеклопластики на основе полиэфирных смол по прочности превосходят сталь. Из них можно изготавливать цистерны, вагонетки, лодки, корпуса судов, вагонов, кузова автомобилей, строительные панели и т. д. Подшипники из капрона и полиформальдегида могут работать в агрессивных средах и без смазки.

Из лавсана изготавливают не только бытовые и технические ткани, рыболовные сети и морские канаты, но и пружины и даже искусственные кровеносные сосуды.

Поликриламидные пленки применяются для закрепления зыбучих песков.

У некоторых полимеров обнаружены полупроводниковые свойства.

Этот очень краткий перечень полимеров говорит о том, что они сейчас нашли самое разнообразное применение в разных отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, в быту и даже в медицине (кстати сказать, многие лекарства тоже являются полимерами).

Самое же главное в полимерах — их блестящее будущее. Дело в том, что в настоящее время химики научились создавать полимеры с различной длиной молекулярной цепи, научились «сшивать» отдельные цепи или менять отдельные звенья в цепи. В результате этого можно синтезировать полимеры с самыми разнообразными свойствами. Изучение структуры полимеров и ее влияния на их физические свойства является необходимым звеном в синтезе полимеров с желаемыми свойствами. Исследования в этой области идут широким фронтом во многих странах мира, и мы являемся свидетелями создания все новых чудесных синтетических полимерных материалов.

Задачи

1. Сколько атомов приходится на одну элементарную ячейку в кристаллах с простой, объемноцентрированной и гранецентрированной кубической структурой?

Отв.: 1; 2; 4.

2. Сколько атомов приходится на одну элементарную ячейку в кристаллах с простой и плотноупакованной гексагональной структурой?

Отв.: 1; 2.

3. Показать, что для идеальной гексагональной структуры с плотной упаковкой $c/a = 1,633$.

4. Решетку алмаза можно рассматривать как комбинацию двух вставленных друг в друга подрешеток со структурой гранецентрированного куба. У одной

подрешетки начало координат лежит в точке $0, 0, 0$, а $у$ другой сдвинуто вдоль пространственной диагонали куба на четверть ее длины. Написать координаты всех атомов этой элементарной ячейки.

5. Вычислить объем элементарной ячейки в кристалле гексагональной системы с постоянными a и c .

Отв.: $\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$.

6. Доказать, что направление $[h k l]$ в кубической решетке нормально к плоскости (hkl) .

7. Какие плоскости в структуре гранецентрированного куба и объемноцентрированного куба имеют наибольшую плотность упаковки атомов? В каких направлениях в этих плоскостях линейная плотность расположения атомов максимальна?

8. Определить постоянную кристаллической решетки алюминия (гранецентрированный куб).

Отв.: $4,04 \text{ \AA}$.

9. Кристалл кадмия имеет плотноупакованную гексагональную структуру с постоянными $a = 2,97 \text{ \AA}$ и $c = 5,61 \text{ \AA}$. Вычислить плотность кадмия.

Отв.: $8,65 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

10. Определить постоянную кристаллической решетки ванадия, имеющего структуру объемноцентрированного куба.

Отв.: $3,03 \text{ \AA}$.

11. С какой силой взаимодействуют между собой соседние ионы цезия и хлора в кристалле хлористого цезия (см. рис. 1.19, а)?

Отв.: $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ дин}$.

12. Вычислить плотность кристалла бромистого калия, имеющего простую кубическую структуру с постоянной $a = 6,59 \text{ \AA}$.

Отв.: $2,74 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

13. α -железо имеет кубическую объемноцентрированную структуру ($a = 2,86 \text{ \AA}$), γ -железо — кубическую структуру с центрированными гранями ($a = 3,56 \text{ \AA}$). Как изменится плотность железа при переходе его из α - в γ -модификацию?

Отв.: Увеличится на 4% .

14. Коэффициентом компактности называется отношение объема, занимаемого соприкасающимися шарами, центры которых находятся в узлах решетки, ко всему объему решетки. Вычислить коэффициент компактности следующих решеток: простой, объемноцентрированной и гранецентрированной кубической, плотноупакованной гексагональной.

Отв.: $0,52; 0,68; 0,74; 0,74$.

Глава 2

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 1. СИЛЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Все твердые тела сопротивляются как деформации растяжения, так и деформации сжатия. Следовательно, между частицами твердого тела действуют как силы притяжения, так и силы отталкивания. При каком-то определенном расстоянии между частицами эти силы уравновешивают друг друга, что и соответствует равновесному состоянию кристалла.

В грубом приближении это может быть пояснено механической моделью (рис. 2.1), представляющей собой два шарика, соединенных натянутым резиновым шнуром и сжатой спиральной пружиной. Шарик находится в равновесии, так как сила натяжения шнура уравновешена расталкивающей силой сжатия пружины.

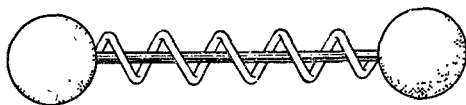


Рис. 2.1

На самом же деле картина значительно сложнее, так как силы взаимодействия между частицами тела находятся в более сложной зависимости от расстояния между ними, чем упругие силы. Теория и опыт показывают, что силы притяжения между частицами твердого тела проявляются уже при таких расстояниях, при которых силы отталкивания еще не сказываются. Те и другие силы возрастают с уменьшением расстояния между частицами, но силы притяжения возрастают значительно медленнее, чем силы отталкивания.

Так, для сил притяжения ($F_{пр}$) между двумя частицами теория дает формулу

$$F_{пр} = - \frac{b}{r^{m+1}}, \quad (2.1)$$

где b — постоянная величина, r — расстояние между частицами, m — постоянная, которая зависит от физической природы силы притяжения.

Силы притяжения и обусловленная ими потенциальная энергия записываются со знаком минус, а силы отталкивания и соответствующая им потенциальная энергия — со знаком плюс.

Зависимость сил отталкивания ($F_{\text{отт}}$) от расстояния по современным теоретическим представлениям выражается сложной математической формулой, которую мы не приводим. Приблизительно верным для описания этой зависимости является уравнение

$$F_{\text{отт}} = \frac{a}{r^{n+1}}, \quad (2.2)$$

где a и n — константы для данного кристалла, r — расстояние.

Для того чтобы с уменьшением расстояния силы отталкивания возрастали быстрее сил притяжения, необходимо условие $m < n$.

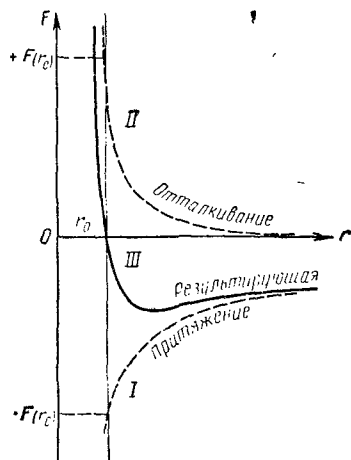


Рис. 2.2

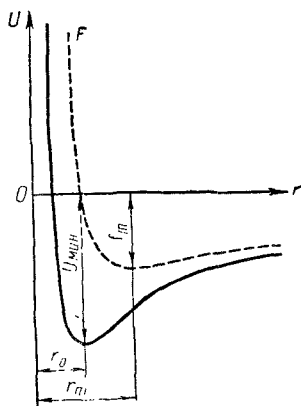


Рис. 2.3

Например, для некоторых кристаллов полагают, что $n = 12$, а $m = 6$. Результирующая двух этих сил определится выражением

$$F = F_{\text{отт}} + F_{\text{пр}} = \frac{a}{r^{n+1}} - \frac{b}{r^{m+1}}. \quad (2.3)$$

Графически зависимость сил взаимодействия между частицами от расстояния между ними изображена на рис. 2.2. По оси абсцисс отложено расстояние между частицами, а по оси ординат — силы взаимодействия между ними: I — сила притяжения, II — сила отталкивания, III — результирующая сила; r_0 соответствует расстоянию, при котором равнодействующая сила равна нулю. В этом случае потенциальная энергия взаимодействующих частиц минимальна.

Зная, что $F = -\frac{dU}{dr}$, можно показать, что суммарная потенциальная энергия взаимодействия двух частиц U определяется формулой

$$U = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}, \quad (2.4)$$

где

$$A = \frac{a}{n}, \quad B = \frac{b}{m},$$

а значения r , n и m такие же, как в формуле (2.3).

На рис. 2.3 графически показана зависимость энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними. Для сравнения пунктиром изображена зависимость результирующей силы F от расстояния. Из рис. 2.3 видно, что энергия взаимодействия между частицами имеет минимум при $r = r_0$, когда $F = 0$.

§ 2. ХАРАКТЕР ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

На моделях кристаллических решеток (см. рис. 1.3—1.9) иллюстрируется статическая картина строения кристаллов. На самом же деле частицы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, участвуя в тепловом движении, колеблются около положения равновесия. Амплитуда этих колебаний для большинства кристаллов обычно не превышает 0,1 Å, что составляет от 5 до 7 % равновесного расстояния между соседними частицами.

Характер этого колебания весьма сложен. Дело в том, что колеблющаяся частица связана силами со всеми своими соседями. Приблизительная плоская картина таких связей показана на рис. 2.4. Шары находятся в равновесии, так как сжатие пружинок скомпенсировано растяжением резиновых шнуров (аналогично рис. 2.1). На самом же деле в кристалле картина взаимных связей гораздо сложнее, так как расстояния между соседями могут быть разными по разным направлениям, силы взаимодействия тоже анизотропны (т. е. могут быть разными для разных направлений). Кроме того, решетка кристалла имеет три измерения, а не два, как показано на рис. 2.4.

Но и по этой упрощенной картине можно сделать вывод, что колеблющаяся частица взаимодействует со своими соседями. Колебания передаются от частицы к частице и распространяются в виде волн.

Всякое колебание можно разложить на два поперечных и одно продольное. Любое сложное (не синусоидальное) колебание можно

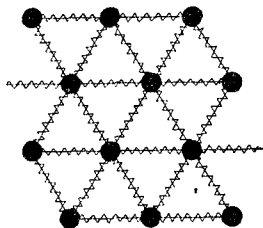


Рис. 2.4

представить в виде суммы синусоидальных колебаний разных периодов и амплитуд (метод Фурье). Таким образом, в кристалле установится система продольных и поперечных синусоидальных волн. Полное число независимых волн в кристалле равно утроенному числу узлов кристаллической решетки. Эти продольные и поперечные волны доходят до поверхности кристалла, отражаются от нее и, налагаясь на встречные волны, образуют сложную систему стоячих волн. Аналогично тому, как в струне, закрепленной на концах, могут возникать стоячие волны вполне определенных длин (в длине струны должно укладываться целое число полуволн), в кристалле тоже устанавливаются серии дискретных стоячих волн, связанные с размерами кристалла и с его упругими свойствами.

Механизм этих тепловых упругих волн в кристаллах аналогичен механизму звуковых волн, поэтому их обычно называют акустическими волнами. Диапазон частот тепловых волн очень широк — от звуковых частот (10^2 — 10^3) до 10^{13} *гц**. Скорость распространения тепловых волн совпадает со скоростью распространения звука. Энергия распределяется между всеми видами волн, но большая часть ее приходится на короткие волны.

Теория тепловых упругих волн в кристаллах была разработана голландским физиком Дебаем в 1912 г.

В молекулярных кристаллах картина тепловых колебаний еще сложнее: кроме поступательно-колебательного движения молекулы, приходится еще учитывать ее крутильные колебания (в некоторых случаях, например в твердом метане CH_4 считают возможным даже полное вращение молекул вокруг центра тяжести) и колебания атомов внутри молекул.

Подобно энергии электромагнитных волн, энергия тепловых акустических волн тоже квантована. Аналогично кванту световой энергии фотону, квант звуковой энергии назван *фононом*. Энергия фонона выражается произведением постоянной Планка на частоту:

$$E = h\nu,$$

где E — энергия фонона, h — постоянная Планка, ν — частота колебания.

Фононы относятся к категории *квазичастиц*. Основное отличие квазичастиц от обычных частиц (электронов, протонов, нейтронов, фотонов) заключается в том, что квазичастицы не могут существовать в вакууме: для своего возникновения и существования они нуждаются в некоторой вещественной среде.

Квазичастицы — фононы являются элементарными носителями движения в системе частиц, входящих в кристаллическую решетку и связанных друг с другом силами взаимодействия.

* Границы спектра тепловых волн простых (атомных) кристаллов можно определить, исходя из того, что самая длинная волна $\lambda_{\text{макс}} = 2l$, где l — наибольший линейный размер тела, а самая короткая — $\lambda_{\text{мин}} = 2d$, где d — параметр атомной решетки.

В газах частицы одновременно выполняют две функции: они являются элементарными «кирпичиками» самого вещества газа, т. е. выполняют функцию структурных единиц системы, и одновременно являются элементарными носителями движения в этой системе. В твердом теле две эти функции разделяются: атомы, молекулы или ионы представляют собой структурные единицы твердого тела, а квазичастицы — фононы — структурные единицы движения в твердом теле. Фононы, распространяясь в кристалле, рассеиваются при встрече друг с другом и с дефектами решетки.

По квантовой механике частицы не могут находиться в покое даже при абсолютном нуле, так как это противоречит принципу неопределенности. По принципу неопределенности

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar,$$

где Δp_x — неопределенность в определении импульса частицы, Δx — неопределенность в определении ее координаты, \hbar — постоянная Планка.

Если частица покоится, то ее координаты точно фиксированы и $\Delta x = 0$, но тогда неопределенность в импульсе частицы будет бесконечно большой, т. е. частица будет обладать большой кинетической энергией. Это противоречие позволяет сделать заключение, что самое низкое энергетическое состояние тела при $T = 0^\circ \text{K}$ тоже будет особым состоянием движения — так называемое *нулевое движение*. Особенность нулевого движения состоит в том, что оно не имеет дискретных характеристик, квазичастицы при этом как бы отсутствуют.

Свойства твердого тела определяются не только свойствами его частиц и квазичастиц, но и характером нулевого движения. Совокупность динамических свойств квазичастиц в кристалле и характер его основного состояния (нулевого движения) образует то, что принято называть *энергетическим спектром* твердого тела.

Энергетический спектр фононов можно установить, изучая неупругое рассеяние медленных (тепловых) нейтронов на фононах решетки.

Дискретность (квантовый характер) дебаевских тепловых волн проявляется при температурах ниже характеристической температуры Дебая Θ , определяемой соотношением

$$\Theta = \frac{\hbar \nu_{\text{макс}}}{k}, \quad (2.5)$$

где $\nu_{\text{макс}}$ — максимальная частота тепловых колебаний частиц, свойственных данному твердому телу, k — постоянная Больцмана.

Сущность характеристической температуры Θ можно пояснить следующими рассуждениями. Из классической теории газовых теплоемкостей известно, что средняя кинетическая энергия теплового движения молекулы, приходящаяся на одну степень свободы равна $\frac{1}{2} kT$. В колебательном тепловом движении узлов кристаллической

решетки средние значения кинетической и потенциальной энергии одинаковы, следовательно, полная энергия, приходящаяся на одну степень свободы, будет вдвое больше, т. е. равна kT . Когда средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, будет значительно превосходить максимальную энергию фононов ($h\nu_{\text{макс}}$), тогда могут возбуждаться колебания любых возможных для данного твердого тела частот, и квантовый характер тепловых волн не проявляется. Если же энергия kT при низких температурах становится меньше энергии фононов максимальной частоты ($h\nu_{\text{макс}}$), то тогда высокочастотные колебания уже не могут быть возбуждены. Таким образом, температурным рубежом, ниже которого начинает проявляться квантовый характер тепловых волн, является характеристическая температура, определяемая формулой (2.5).

Дебаевская температура зависит от величины сил связи между узлами кристаллической решетки и является параметром твердого тела, который фигурирует в описании ряда свойств твердого тела (электропроводность, теплопроводность и др.). Для большинства веществ дебаевская температура лежит в пределах $300\text{--}800^\circ\text{C}$. Но есть такие вещества, для которых она значительно выше. Например, у алмаза характеристическая температура около 2000°C .

§ 3. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ

Для того чтобы объяснить причину теплового расширения твердых тел, обратимся снова к графику зависимости энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними (рис. 2.5).

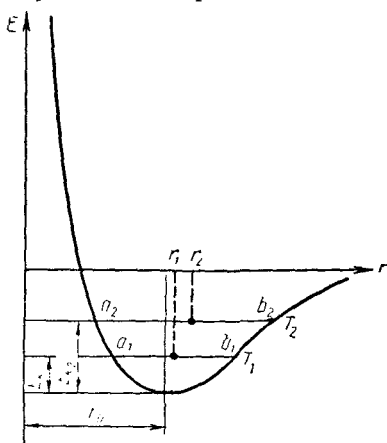


Рис. 2.5

Если бы частицы были совершенно неподвижны, т. е. если бы их кинетическая энергия равнялась нулю, то они находились бы друг от друга на расстоянии r_0 , соответствующем дну потенциальной ямы. Но в действительности частицы совершают колебания около положений равновесия, т. е. обладают определенной кинетической энергией, возрастающей с повышением температуры (по квантовой теории твердого тела даже при абсолютном нуле частицы совершают колебания и обладают некоторой

«нулевой» энергией E_k^0). При температуре T_1 частица, обладая кинетической энергией $E_{к1}^*$, будет отклоняться влево до точки a_1

* Кинетическую энергию будем обозначать символом E_k , а не T , как положено по ГОСТ, чтобы не спутать с температурой.

и вправо до точки b_1 . Вследствие асимметричности потенциальной кривой среднее положение колеблющейся частицы не будет совпадать с r_0 , а сдвинется вправо, достигнув значения r_1 . При повышении температуры до T_2 частица перейдет на более высокий энергетический уровень, соответствующий кинетической энергии $E_{к2}$. При этом возникают возможные отклонения влево до a_2 и право до b_2 , а среднее положение примет значение r_2 . Таким образом, видно, что при возрастании температуры увеличивается расстояние между узлами кристаллической решетки, т. е. происходит тепловое расширение ($r_2 > r_1$).

Известная формула $l_t = l_0 (1 + \alpha t)$ справедлива для поликристаллических тел, где α — средний коэффициент линейного расширения. Монокристаллы же обладают анизотропией теплового расширения, т. е. коэффициент линейного расширения α для различных направлений внутри кристалла будет иметь различные значения. Если из монокристалла выточить шар, а затем нагреть или охладить его, то при изменении температуры монокристалл потеряет сферическую форму и превратится (в самом общем случае) в трехосный эллипсоид, оси которого связаны с кристаллографическими осями кристалла. Коэффициенты теплового расширения по трем кристаллографическим осям называются главными коэффициентами теплового расширения кристалла (они обозначаются буквами α_1, α_2 и α_3). В табл. 2.1 приводятся главные коэффициенты теплового расширения некоторых кристаллов, у которых анизотропия выражена наиболее ярко.

Таблица 2.1

Кристалл	Система	Температура, °К	$\alpha_1 \cdot 10^6$, град ⁻¹	$\alpha_2 \cdot 10^6$, град ⁻¹	$\alpha_3 \cdot 10^6$, град ⁻¹
Гипс	Моноклинная	313	1,6	42	29
		60		-2	55
Цинк	Гексагональная	150		8	65
		300		13	64
Кальцит	Тригональная	313	-5,6		25

Из таблицы видно, что коэффициенты теплового расширения уменьшаются с понижением температуры, различие в главных коэффициентах расширения у ряда кристаллов весьма значительно, у некоторых кристаллов (при определенной температуре) наблюдается даже отрицательное значение α . Последнее означает, что такой кристалл (например, кальцит), при нагревании расширяется по одной из осей и сжимается по двум другим осям. Картина теплового расширения шара из кальцита в сильно преувеличенном виде изображена на рис. 2.6. На этом рисунке пунктиром показана кони-

ческая поверхность, не испытывающая растяжения (или сжатия) при нагревании.

Детальное описание анизотропии теплового расширения кристалла дается так называемыми фигурами расширения. На рис. 2.7 изображена фигура расширения кристалла нафталина: A_I, A_{II}, A_{III} — оси симметрии фигуры расширения; a, b, c — кристаллогра-

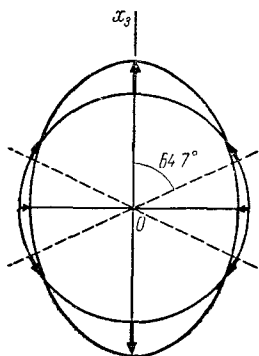


Рис. 2.6

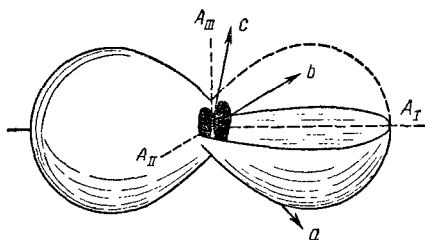


Рис. 2.7

фические оси кристалла. Величина коэффициента линейного расширения в данном направлении соответствует длине радиуса-вектора, проведенного из начала координат в этом направлении до границы поверхности фигуры расширения.

§ 4. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

В твердых телах в отличие от газов и жидкостей невозможна конвекция, поэтому перенос тепла осуществляется только теплопроводностью.

Теплота в твердых телах передается колебаниями кристаллической решетки. Если при данной температуре T один из узлов кристаллической решетки колеблется с амплитудой A , то он, будучи связан со своими соседями, будет действовать на них, вызывая увеличение амплитуды колебаний этих соседних частиц. Таким образом, энергия тепловых колебаний передается от одного узла решетки к другому посредством установления волнового процесса.

Если концы твердого тела поддерживаются при разных температурах, то в образце при этом возникает непрерывный поток теплоты. Каждый узел колеблется с меньшей амплитудой, чем соседний с ним со стороны более нагретого конца, и с большей амплитудой, чем соседний с ним со стороны менее нагретого конца. Количественно тепловой поток dQ через поперечное сечение стержня dS за время dt

при градиенте температуры $\frac{dT}{dx}$ можно рассчитать по известной формуле (см. «Явления переноса» в разделе «Молекулярная физика»)

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dx} \cdot dS \cdot dt.$$

Коэффициент пропорциональности λ в этой формуле есть коэффициент теплопроводности. Он численно равняется количеству тепла, прошедшего через единицу площади за единицу времени при градиенте температуры, равном единице (площадка dS перпендикулярна оси x).

При низких температурах следует учитывать квантовый характер тепловых волн. Если $h\nu_{\text{макс}} \ll kT$, то теплообмен возбуждает любые колебания и волны в кристалле, все квантовые переходы возможны, и поэтому квантовый характер теплообмена не заметен. Если же $h\nu_{\text{макс}} \gg kT$, то у кристалла возбуждены лишь колебания с малыми частотами; большие энергетические ступеньки не могут быть преодолены тепловыми «толчками».

Зная характер теплового движения в кристаллах (см. § 2 данной гл.), можно утверждать, что тепловое движение в кристаллах передается фононами, т. е. фононы обеспечивают теплопроводность кристалла.

По теории Дебая, возбужденное состояние решетки можно представить как идеальный газ фононов, свободно движущийся в объеме кристалла. Фононный газ в определенном интервале температур ведет себя подобно идеальному газу, а поскольку фононы являются главными переносчиками тепла в твердом теле*, то очевидно коэффициент теплопроводности твердого тела можно выразить такой же формулой, как коэффициент теплопроводности идеального газа:

$$\lambda = \frac{1}{3} C \bar{l} u_{\text{зв}}, \quad (2.6)$$

где C — теплоемкость единицы объема фононного газа; \bar{l} — средняя длина пробега фонона, $u_{\text{зв}}$ — скорость звука в данном теле.

Вычисление средней длины свободного пробега фононов представляет значительную трудность, но качественный анализ теории приводит к тому, что при достаточно высоких температурах средняя длина свободного пробега фонона обратно пропорциональна абсолютной температуре. Поэтому и коэффициент теплопроводности многих твердых тел при $T \gg \Theta$ обратно пропорционален абсолютной температуре.

В достаточно чистых кристаллах при температурах, близких к абсолютному нулю, проявляется зависимость средней длины свободного пробега фононов от размеров образца. Это объясняется

* Строго говоря, это утверждение справедливо только для диэлектриков.

тем, что при низких температурах концентрация фононов незначительна, следовательно, мала вероятность рассеяния фононов на фононах, а если в кристалле мало дефектов, то длина свободного пробега фононов будет ограничена размерами образца. При этих условиях можно полагать $l \approx d$, где d — диаметр образца. Тогда

$$\lambda \approx \frac{1}{3} C' u_{\text{зв}} d. \quad (2.7)$$

В правой части равенства от температуры зависит только C' , а при температурах, близких к абсолютному нулю, теплоемкость пропорциональна T^3 (см. § 5), поэтому и $\lambda \sim T^3$. Этот вывод подтверждается экспериментом.

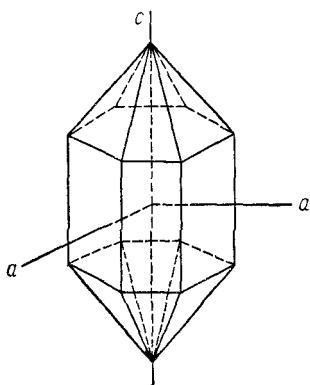


Рис. 2.8

Анизотропия сил связи в кристаллах приводит к анизотропии коэффициента теплопроводности. Это можно проиллюстрировать следующей таблицей для кварца, который кристаллизуется в виде шестигранных призм, увенчанных пирамидами (рис. 2.8). В табл. 2.2 даются данные о коэффициенте теплопроводности по направлению, параллельному оси C , и по перпендикулярному к этой оси направлению.

Из таблицы отчетливо видно различие в теплопроводности кристалла кварца по разным направлениям: коэффициент теплопроводности вдоль оси c почти вдвое больше, чем коэффициент теплопроводности по перпендикулярному направлению.

Таблица 2.2

Значения $\lambda \cdot 10^3 \text{ кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \times$ $\times \text{град}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Температура, °C			
	100	0	-78	-190
Параллельно оси c . . .	7,7	11,7	16,8	42,1
Перпендикулярно оси c .	4,8	6,2	8,7	21,1

Кроме того, видно, что с понижением температуры коэффициент теплопроводности возрастает. Такой характер изменения коэффициента теплопроводности от температуры предсказывается квантовой теорией твердого тела и подтверждается экспериментом.

Все сказанное ранее относится только к так называемой решеточной теплопроводности, свойственной неметаллическим кристаллам. В металлах в переносе тепла, кроме узлов кристаллической

решетки, участвуют еще «коллективизированные» электроны, которые одновременно являются и носителями электрического заряда, обеспечивая высокую электропроводность металлов.

В чистых металлах основными переносчиками тепла являются валентные электроны, а не фононы. При достаточно высоких температурах решеточная (фононная) теплопроводность составляет 1—2% от электронной теплопроводности. Этим объясняется высокая теплопроводность чистых металлов по сравнению с диэлектриками. Например, у алюминия $\lambda = 0,54 \text{ кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, а у кварца (см. табл. 2.2) коэффициент теплопроводности на два порядка ниже.

В сильно загрязненных металлах и неупорядоченных сплавах средняя длина свободного пробега фононов и электронов примерно одинакова (она определяется степенью неупорядоченности сплава) и вклад фононов и электронов в теплопроводность будет одного порядка.

Говоря о рассеянии фононов (и электронов) на примесях, обычно под примесями и загрязнениями подразумевают атомы (ионы) посторонних химических элементов — *химические загрязнения*.

Более серьезные исследования в этом вопросе показали, что может наблюдаться изотопный эффект рассеяния фононов, т. е. при полном отсутствии химических загрязнений фононы все же будут рассеиваться на структурных неоднородностях решетки, которые состоят в том, что в узлах решетки находятся изотопы элемента, различающиеся массой. В данном случае «загрязняют» кристалл изотопы собственных атомов — *физические загрязнения*.

В настоящее время ведутся работы по получению *моноизотопных* образцов металлических монокристаллов, в которых длина свободного пробега электронов и фононов достигает нескольких сантиметров.

Интересно отметить, что в состоянии сверхпроводимости, когда электроны без сопротивления переносят электрический ток, теплопроводность сверхпроводника чисто решеточная, так как электроны совершенно не участвуют в переносе тепла.

§ 5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Коэффициент объемного расширения твердых тел мал, поэтому различие между теплоемкостями при постоянном давлении и при постоянном объеме невелико. Для комнатной температуры C_p больше C_v на 3—5%, но эта разность возрастает с повышением температуры.

В соответствии с этим при дальнейшем изложении не имеет смысла подразделять C_p и C_v и можно пользоваться одним обозначением C . Из молекулярной физики известно, что теплоемкость

при постоянном объеме есть первая производная по температуре от внутренней энергии тела:

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

или для твердых тел

$$C = \frac{dU}{dT}. \quad (2.8)$$

Внутренняя энергия твердого тела U складывается из энергии колебательного движения частиц, находящихся в узлах решетки, и из взаимной потенциальной энергии этих частиц.

Вообще говоря, колебания узлов решетки не являются независимыми, но при достаточно высоких температурах, когда энергия колебаний становится большой, в первом приближении частицы можно рассматривать как независимые.

Полная энергия колеблющейся частицы E равна сумме потенциальной и кинетической энергии: $E = \Pi + E_k$.

Если масса частицы — m , амплитуда колебания — A и круговая частота — ω , то

$$\Pi = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \cdot \cos^2 \omega t \quad \text{и} \quad E_k = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \cdot \sin^2 \omega t.$$

Частота тепловых колебаний решетки очень велика, поэтому даже за малый промежуток времени произойдет большое число колебаний. А это значит, что среднее значение потенциальной энергии за какое-то время будет равно среднему значению кинетической энергии за то же время (усредненное по времени значение квадрата синуса равно усредненному значению квадрата косинуса), т. е.

$$\bar{\Pi} = \bar{E}_k \quad \text{и} \quad \bar{E} = \bar{\Pi} + \bar{E}_k = 2\bar{E}_k.$$

Если допустить, что и для твердого тела справедлива гипотеза о равномерном распределении энергии теплового движения по степеням свободы (на каждую степень свободы приходится энергия $\epsilon = \frac{1}{2} kT$)*, то полная энергия колебания одного узла решетки выразится формулой

$$E_1 = 2E_{k1} = 2i\epsilon = 2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} kT = 3kT, \quad (2.9)$$

так как для поступательного движения точки число степеней свободы $i = 3$. Зная это, легко написать выражение для внутренней энергии одного грамм-атома вещества U_μ (для атомных решеток

* Указанное допущение является применением классической теории теплоемкостей к твердому телу.

молекулярный вес совпадает с атомным, так как молекула состоит из одного атома):

$$U_{\mu} = E_1 N_A = 3kTN_A = 3R_0T, \quad (2.10)$$

где N_A — число Авогадро, R_0 — универсальная газовая постоянная ($N_A k = R_0$).

Тогда грамм-атомная теплоемкость (C_{μ}) твердых тел будет

$$C_{\mu} = \frac{dU_{\mu}}{dT} = 3R_0 \approx 6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1} \quad (2.11)$$

(так как $R_0 \approx 2 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$),

т. е. атомные теплоемкости всех химически простых кристаллических тел при достаточно высокой температуре одинаковы и равны $6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Эта закономерность давно известна в физике как закон Дюлонга и Пти.

Французские физики Дюлонг и Пти, исследуя теплоемкости твердых тел, еще в 1819 г. (задолго до создания классической теории теплоемкостей) из опытных данных установили этот закон. Табл. 2.3 атомных теплоемкостей (при комнатной температуре) подтверждает это.

Таблица 2.3

Элемент	$C_{\mu}, \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \times \text{град}^{-1}$	Элемент	$C_{\mu}, \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \times \text{град}^{-1}$
Алюминий	6,14	Серебро	6,13
Железо	6,39	Цинк	6,10
Золото	6,36	Иод	6,6
Кадмий	6,11	Кремний	4,64
Медь	5,90	Бор	2,51
Олово	6,63	Углерод (алмаз) . .	1,35
Платина	6,29		

Из таблицы видно, что для многих твердых тел (главным образом металлов) комнатная температура уже является достаточно высокой, чтобы колебания атомов можно было рассматривать как независимые. Но для алмаза, бора и кремния получается большое отклонение от закона Дюлонга и Пти, следовательно, комнатная температура для них не является достаточно высокой. Атомная теплоемкость алмаза приближается к $6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ лишь при температуре около 1000°C .

Если аналогичные рассуждения произвести для ионных кристаллов, то можно сделать вывод, что двухатомные кристаллы должны иметь $C_{\mu} = 12 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, а трехатомные — $C_{\mu} = 18 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ и т. д. (в грамм-моле двухатомного кристалла содержится $2N_A$ узлов решетки, трехатомного — $3N_A$).

Эта закономерность оправдывается для ряда кристаллов, как видно из табл. 2.4 (молярные теплоемкости ионных кристаллов при комнатной температуре).

Таблица 2.4

Кристалл	C_{μ} , кал·мо ¹⁶ - ¹ × × град ⁻¹	Кристалл	C_{μ} , кал·мо ¹⁶ - ¹ × × град ⁻¹
CuO	11,3	CaCl ₂	18,2
NaCl	12,1	BaCl ₂	18,6

На первый взгляд кажется, что выводы классической теории теплоемкостей применительно к твердому телу дают хорошее совпадение с экспериментальными данными. Но более глубокое рассмотрение вопроса приводит к заключению о том, что эти выводы находятся в резком противоречии с опытом.

Одним из серьезных недостатков классической теории теплоемкости твердого тела применительно к металлам является ее вывод о доле электронной теплоемкости. Этот вопрос будет рассмотрен в гл. 4.

В качестве другого недостатка этой теории рассмотрим зависимость теплоемкости от температуры.

По классической теории теплоемкость твердого тела не зависит от температуры

$$C_{\mu} = \frac{dU_{\mu}}{dT} = 3R_0 = \text{const.} \quad (2.12)$$

На самом же деле теплоемкость уменьшается с понижением температуры и стремится к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. Опытные данные, иллюстрирующие зависимость атомных теплоемкостей меди и алмаза от температуры, приводятся в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Медь		Алмаз	
Температура, °C	C_{μ} , кал·г·атом ⁻¹ × × град ⁻¹	Температура, °C	C_{μ} , кал·г·атом ⁻¹ × × град ⁻¹
-259	0,04	До -230	0,00
-252	0,12	-183	0,03
-245	0,32	-66	0,64
-240	0,54	-41	0,86
-186	3,32	+11	1,35
-39	5,59	+85	2,12
+50	5,90	+140	2,66
+180	6,10	+985	5,51

Аналогичная закономерность наблюдается для всех других твердых тел. Общий характер зависимости атомной теплоемкости некоторых простых кристаллических тел от температуры графически изображен на рис. 2.9.

Из рис. 2.9 и табл. 2.5 видно, что только при каких-то «достаточно высоких» температурах атомная теплоемкость простых твердых тел достигает величины $6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, соответствующей закону Дюлонга и Пти. Какова же эта температура?

С позиции классической теории теплоемкости нельзя объяснить не только этот вопрос, но и сам факт изменения теплоемкости с температурой. Если же принять модель твердого тела, предложенную Дебаем (см. § 2 и 4 данной главы), то можно сделать вывод,

что теплоемкость твердого тела должна существенно уменьшаться при понижении температуры кристалла ниже его характеристической (дебаевской) температуры, когда энергия, приходящаяся на одну степень свободы, становится недостаточной для возбуждения высокочастотных фононов*. Следовательно, температура, при которой выполняется закон Дюлонга и Пти, должна быть выше характеристической температуры Θ данного вещества. Значения характеристических температур для некоторых веществ приводятся в табл. 2.6.

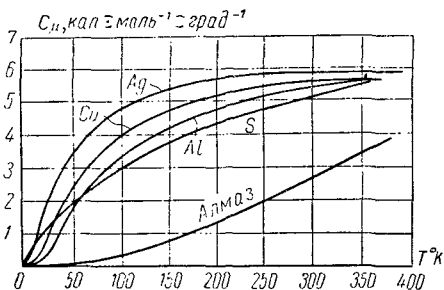


Рис. 2.9

Значения характеристических температур для некоторых веществ приводятся в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Вещество	Θ , °К	Вещество	Θ , °К
Бериллий	1160	Медь	339
Магний	406	Цинк	308
Железо	467	Алюминий	418
Никель	456	Алмаз	~ 2000
Платина	229	Кремний	658
Золото	165	Германий	366
Серебро	225	Свинец	94

О том, что дебаевская температура не является абстракцией, введенной для пояснения квантовых представлений в модели твер-

* Аналогичное явление «вымерзания» степеней свободы при низких температурах имеет место и в газах.

дого тела Дебая, а характеризует реально существующий параметр твердого тела, можно судить по рис. 2.10.

На этом рисунке показано изменение молярной теплоемкости некоторых тел с температурой, только по оси абсцисс отложена не абсолютная температура, а ее отношение к характеристической температуре Θ . График этой функции $C_{\mu} = f\left(\frac{T}{\Theta}\right)$ оказывается одинаковым для различных твердых тел.

Исследуя теоретически с позиций квантовой теории вопрос о внутренней энергии кристаллов, Дебай нашел, что при температурах, близких к абсолютному нулю, внутренняя энергия твердого тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры

$$U = aT^4, \quad (2.13)$$

где a — постоянный множитель, зависящий от природы кристалла.

Из этого соотношения можно найти выражение для теплоемкости

$$C = \frac{dU}{dT} = 4aT^3. \quad (2.14)$$

Применительно к атомной теплоемкости в формуле (2.14) коэффициент

$$a = \frac{3\pi^4 R_0}{5\Theta^3}$$

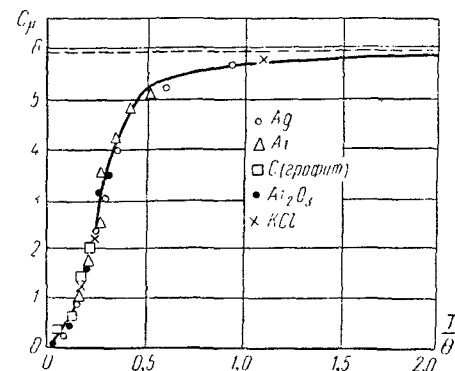


Рис. 2.10

и атомная теплоемкость может быть рассчитана по формуле

$$C_{\mu} = \frac{12\pi^4 R_0}{5\Theta^3} T^3. \quad (2.15)$$

Следовательно, вблизи абсолютного нуля теплоемкость твердого тела пропорциональна кубу абсолютной температуры. Эта закономерность носит название *закона кубов Дебая*. Область применения закона кубов лежит ниже температуры, равной $\frac{\Theta}{50}$. При более высоких температурах от $\frac{\Theta}{50}$ до Θ находится промежуточная область, для которой пока не удалось установить количественную связь между теплоемкостью и температурой. Выше характеристической температуры Θ , как указывалось раньше, теплоемкость твердого тела не зависит от температуры (закон Дюлонга и Пти).

Опытные исследования теплоемкостей различных кристаллических тел при низких температурах показали, что закон кубов Дебая оправдывается не для всех кристаллов, а только для таких,

для которых атомы в кристаллической решетке связаны со своими соседями примерно одинаково прочно во всех трех направлениях. Для слоистых кристаллов типа графита, в которых силы связи между соседними атомами внутри слоя значительно больше сил связи между ближайшими атомами из двух соседних слоев, теплоемкость при температурах, близких к абсолютному нулю, оказывается пропорциональной квадрату абсолютной температуры. Обнаружены и такие кристаллы, для которых теплоемкость близ абсолютного нуля пропорциональна первой степени температуры. Такие кристаллы имеют нитевидное или цепочечное строение. Силы связи внутри нити много больше, чем между соседними нитями.

Теория Дебая приводит к выводам, которые хорошо совпадают с экспериментальными данными в широком интервале температур, но и она не свободна от недостатков. Трудно, например, согласиться с тем, что энергия кристалла отождествляется с энергией стоячих волн. В стоячей волне узлы и пучности закономерно распределены в пространстве, поэтому исключается возможность тепловых флуктуаций, совершенно неизбежных при тепловом движении.

Дебаевская модель твердого тела является упрощенным представлением твердого тела в виде изотропной упругой среды, способной совершать колебания в конечном интервале частот от нуля до $\nu_{\text{макс}} = \frac{k\Theta}{h}$. Поэтому и выводы этой теории (например, зависи-

мость теплоемкости от температуры) хорошо совпадают с экспериментальными данными только для кристаллов с простыми решетками (химические элементы и некоторые простые соединения типа галоидных солей или окислов). К телам сложной структуры теория Дебая неприменима, так как энергетический спектр колебаний таких тел оказывается чрезвычайно сложным. В молекулярных кристаллах, например, кроме поступательно-колебательного движения молекулы как целого, приходится учитывать ее крутильные колебания и колебания атомов или групп атомов внутри молекулы.

Теплоемкость твердого тела определяется колебаниями узлов кристаллической решетки, а характер этих колебаний зависит от структуры решетки. Если при изменении температуры в твердом теле происходят структурные изменения, то их безошибочно можно обнаружить по нарушению монотонности графика температурной зависимости теплоемкости. Изучение температурного хода теплоемкости позволяет обнаружить фазовые переходы второго рода, которые не сопровождаются ни тепловым эффектом, ни изменением объема, но теплоемкость близ точки перехода изменяется скачком.

На рис. 2.11 показана зависимость теплоемкости сплава меди с цинком от температуры. Резкий пик графика при температуре около 480°C указывает на наличие фазового перехода второго рода.

В заключение главы о тепловых свойствах твердых тел приведем некоторые рассуждения относительно связи между теплоемкостью и тепловым расширением. Из рис. 2.5 видно что тепловое

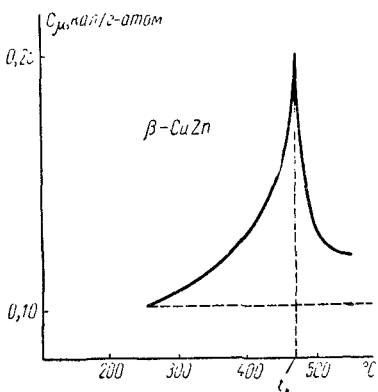


Рис. 2.11

расширение непосредственно связано со средней кинетической энергией колеблющихся частиц тела. Теплоемкость решетки определяется количеством теплоты, необходимым для увеличения средней энергии колебаний узлов решетки при повышении температуры на один градус ($C = \frac{dU}{dT}$); энергия же зависит от амплитуды колебаний. Коэффициент теплового расширения связан со средними расстояниями между узлами решетки, которые тоже зависят от амплитуды колебаний. Очевидно, должна существовать прямая зависи-

мость между тепловым расширением и теплоемкостью. Такая зависимость действительно существует и формулируется так: отношение коэффициента теплового расширения к атомной теплоемкости твердого тела для данного вещества есть величина постоянная, не зависящая от температуры (закон Грюнзея).

Задачи

1. Вычислить минимальную длину волны Дебая в титане, если его характеристическая температура 5°C , а скорость распространения звука $6 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1}$.
Отв.: $10,2 \text{ \AA}$.
2. Какова максимальная энергия фононов в кристалле свинца, если характеристическая температура его 94°K ?
Отв.: $8,2 \cdot 10^{-2} \text{ эв}$.
3. Какова удельная теплоемкость цинка при 100°C ?
Отв.: $0,092 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.
4. Удельная теплоемкость алюминия при 20°C равна $840 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Выполняется ли при этой температуре для него закон Дюлонга и Пти?
Отв.: нет.
5. На нагревание металлического предмета массой 100 г от 20 до 50°C затрачено 8300 Дж . Определить, из какого металла изготовлен предмет, если указанный интеграл температур выше характеристической температуры.
Отв.: бериллий.
6. При комнатной температуре средняя длина свободного пробега фонона в кристалле хлористого натрия в четыре раза больше постоянной его решетки. Вычислить коэффициент теплопроводности этого кристалла, если $d = 5,64 \text{ \AA}$ и скорость звука в нем $5 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1}$.
Отв.: $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.
7. Вычислить среднюю длину свободного пробега фонона в кристалле серебра при 300°K , если коэффициент теплопроводности серебра — $418 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, а скорость распространения звука — $3700 \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1}$.
Отв.: $1,47 \cdot 10^{-2} \text{ см}$.
8. Вычислить удельную теплоемкость алмаза при температуре 30°K .
Отв.: $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.

Глава 3

ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Для того чтобы определить свойства кристалла, необходимо знать характер взаимодействия всех частиц (атомных ядер и электронов), его составляющих. Точное описание этого взаимодействия представляет собой задачу чрезвычайно сложную. Действительно, каждая частица (электрон и ядра атома), входящая в состав кристалла объемом 1 см^3 , взаимодействует с 10^{23} — 10^{24} частиц, причем все они находятся в непрерывном и очень сложном движении.

Квантовая механика позволяет сформулировать задачу о взаимодействии всех частиц, составляющих кристалл, в виде уравнения Шредингера. Но составленное для этого случая уравнение неразрешимо.

При описании ряда свойств кристаллов (электрические, магнитные, оптические) нужно знать прежде всего состояние валентных электронов в кристалле. Это обстоятельство упрощает задачу, но не дает еще возможности решить ее точно. Задача эта, носящая название многоэлектронной, может быть сведена благодаря ряду упрощений, к так называемой одноэлектронной задаче о движении одного электрона в самосогласованном электрическом поле кристалла.

Упрощения эти в основном сводятся к следующим положениям. Во-первых, большая разница масс атомных ядер и электронов приводит к очень большой разнице в скоростях их движения. Поэтому при описании движения электрона можно не учитывать движение ядер, а рассматривать движение электрона в поле неподвижных ядер. Во-вторых, медленное движение ядер можно рассматривать не в поле, создаваемом мгновенным расположением электронов, а в поле, создаваемом средним пространственным распределением заряда электронов, так как за время заметного смещения ядра электрон успеет многократно обогнать все точки своей «орбиты» в кристалле. В-третьих, взаимодействие каждого электрона с остальными, зависящее от мгновенного расположения всех электронов, рассматривается как взаимодействие электрона с самосогласованным полем, создаваемым усредненным пространственным распределением заряда электронов.

В результате этих упрощений уравнение Шредингера оказывается разрешимым. Решение его дает возможные значения энергии электрона в кристалле. Распределение электронов по этим возможным энергетическим состояниям происходит в соответствии с принципом Паули.

§ 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ КРИСТАЛЛА

Как известно, изолированный атом является потенциальной ямой, в которой электрон может занимать одно из ряда дискретных энергетических состояний. На рис. 3.1 изображена энергетическая схема изолированного атома. Если сблизить два атома между собой так, что взаимодействие между ними еще не проявляется (для этого расстояние между ними d должно быть больше, чем 10^{-9} м), то энергетические уровни электронов в атомах остаются без изменения.

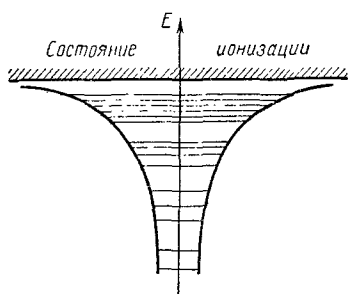


Рис 3.1

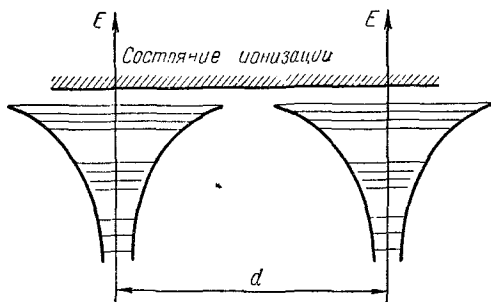


Рис. 3.2

На рис. 3.2 изображена энергетическая схема двух атомов, находящихся на расстоянии $d > 10^{-9}$ м.

Если же расстояние между атомами станет меньше 10^{-9} м, то в результате возникшего между ними взаимодействия уменьшится высота потенциального барьера, разделяющего соседние атомы. Снижение энергетического барьера можно объяснить притяжением электронов одного атома ядром соседнего. Так как энергия связи электрона с ядром «своего» атома тем больше, чем ближе расположен электрон к ядру, то действие соседнего атома будет сильнее на внешние валентные электроны, чем на электроны внутренних электронных оболочек.

В кристаллах атомы расположены на расстояниях $d < 10^{-9}$ м, и потому между ними существует сильное взаимодействие. Это взаимодействие и вызывает снижение потенциальных барьеров между атомами.

Расстояния между соседними атомами в кристалле различны в различных направлениях, но для любого из направлений расстояния между соседними атомами строго одинаковы (периодическая

структура). Благодаря этому можно изобразить энергетическую схему кристалла (для определенного в нем направления) в виде периодически расположенных потенциальных ям, разделенных потенциальными барьерами (рис. 3.3).

При образовании кристалла разность между полной энергией электрона в атоме и высотой потенциального барьера достаточно мала, а потенциальный барьер достаточно узок для того, чтобы стал возможен туннельный переход электронов из одного атома в другой. Вероятность туннельного эффекта велика для валентных электронов и очень мала (в большинстве случаев исчезающе мала) для электронов внутренних электронных оболочек. Таким образом, валентные электроны в кристалле не локализованы в конкретном атоме, а переходят от одного атома к другому, т. е. перемещаются от узла к узлу кристаллической решетки. Скорость этого движения электронов $v \approx 10^5$ м/сек, и потому валентный электрон находится

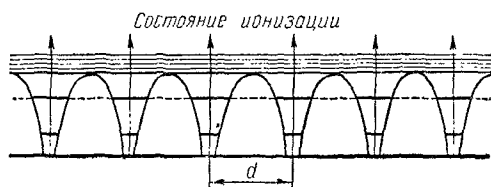


Рис. 3.3

в данном узле кристаллической решетки в течение 10^{-15} сек (размер атома $\sim 10^{-10}$ м). Следует напомнить, что переход электрона из атома в атом происходит без изменения его энергии (он при этом не получает и не отдает энергии).

На первый взгляд может показаться, что такие переходы электрона приводят к нарушению принципа Паули для распределения электронов кристалла по энергетическим уровням: в любой момент в атоме может оказаться несколько электронов с одинаковыми энергиями, так как до образования кристалла все они принадлежали одинаковым атомам и имели в них одинаковые энергии.

Но при образовании кристалла происходит не только уменьшение высоты потенциального барьера между атомами, но и качественное изменение энергетических уровней электронов в атомах. Для выяснения этого воспользуемся соотношением неопределенностей для энергии

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h,$$

где Δt — время нахождения электрона в энергетическом состоянии с энергией от E до $E \pm \Delta E$.

Величина ΔE определяет ширину энергетического уровня, если известно время пребывания на нем электрона. В изолированном атоме электрон в нормальном (не возбужденном) состоянии

может находиться сколь угодно долго, и потому, очевидно, ширина энергетического уровня ΔE сколь угодно мала. В возбужденном состоянии электрон в изолированном атоме находится в течение времени $\Delta t \approx 10^{-8}$ сек, и потому ширина возбужденного энергетического уровня (по порядку величины)

$$\Delta E \geq \frac{h}{\Delta t} \approx 10^{-7} \text{ эв.}$$

В кристалле же ширина энергетического уровня электрона (тоже по порядку величины)

$$\Delta E_1 \geq \frac{h}{\Delta t_1} \approx 1 \text{ эв} \quad (\Delta t_1 \approx 10^{-15} \text{ сек}).$$

Отсюда следует, что энергетический уровень электрона при образовании кристалла из отдельных атомов *расщепляется* в энергетическую зону. Расщеплению в зону подвержены и нормальные и возбужденные энергетические уровни. Таким образом, вместо системы дискретных энергетических уровней энергии, которыми характеризуется отдельный атом, в кристалле появляется система энергетических зон. Ширина энергетической зоны не зависит от размеров кристалла, а определяется природой атомов, образующих кристалл, и строением кристалла (межатомными расстояниями в нем). Ширина энергетической зоны в одном и том же кристалле различна в различных направлениях, поскольку различны межатомные расстояния.

Энергетическая зона не является непрерывным рядом значений энергии электрона, а представляет собой систему дискретных энергетических уровней. Число уровней в энергетической зоне кристалла определяется произведением числа атомов в кристалле на кратность атомного энергетического уровня, из которого образовалась зона. Под кратностью атомного энергетического уровня подразумевается число электронов, которые могут находиться на этом уровне с соблюдением принципа Паули.

§ 3. ОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН В УПРОЩЕННОЙ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛА

Образование энергетических зон можно рассмотреть в упрощенной модели кристалла. В этой модели реальная периодическая «цепочка» потенциальных ям атомов, расположенных в атоме в определенном направлении (рис. 3.3), заменяется «цепочкой» прямоугольных потенциальных ям, расположенных друг от друга на таком же расстоянии d , как и атомы в кристалле (рис. 3.4). Прямоугольные потенциальные ямы разделены потенциальными барьерами одинаковой толщины по всей глубине потенциальной ямы.

Движение электронов носит волновой характер. Его можно представить как распространение группы волн с частотами в интер-

вале от ω до $\omega + \Delta\omega$. Максимальная амплитуда этой группы волн соответствует центру электрона. Это так называемый волновой пакет. Волновой пакет распространяется с групповой скоростью v , которая для свободного электрона является мгновенной скоростью, а для электрона, движущегося в периодическом поле кристалла, — его средней скоростью.

Групповая скорость волны определяется, как

$$v = \frac{d\omega}{dk}, \quad (3.1)$$

где $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ — волновой вектор (λ — длина волны).

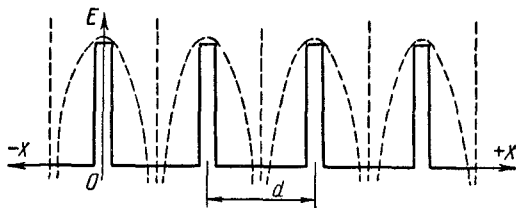


Рис. 3.4

Энергия электронной волны (электрона) E связана с циклической частотой ω формулой

$$E = \frac{h\omega}{2\pi}. \quad (3.2)$$

Подставив ω из формулы (3.2) в выражение (3.1), получим для групповой скорости электронной волны (скорости электрона) выражение

$$v = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk}. \quad (3.3)$$

Энергия свободного электрона E связана с волновым вектором равенством

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} k^2. \quad (3.4)$$

График функции $E = f(k)$ для свободного электрона, представляющий собой параболу с вершиной в точке $k = 0$, изображен на рис. 3.5 пунктирной линией.

Для того чтобы составить представление о характере зависимости $E = f_1(k)$ для электрона в кристалле рассмотрим его движение в нашем «кристалле» (рис. 3.4). Пусть в нем есть только один электрон, способный перемещаться по кристаллу, и пусть этот электрон начинает двигаться под действием сил внешнего электрического поля из состояния с $k = 0$ и $E = 0$ в направлении, перпен-

дикулярном стенкам потенциальных ям (на рис. 3.4 в направлении оси X -ов). При этом электронная волна будет частично отражаться от стенок каждой потенциальной ямы. Отраженные волны уносят часть энергии прямой волны, ослабляя ее. Пока для электронной волны длина ее λ и модуль волнового вектора k не соответствуют условиям брегговского отражения

$$\left. \begin{aligned} n\lambda &= 2d \\ k &= n \frac{\pi}{d} \end{aligned} \right\} \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (3.5)$$

отраженные волны будут иметь различные фазы (рис. 3.6) и, налагаясь, ослабляют друг друга. Вследствие этого прямая волна проходит через кристалл, почти не отражаясь, т. е. электрон движется в кристалле, почти как свободный электрон. График функции $E = f_1(k)$ при этом очень мало отличается от параболы.

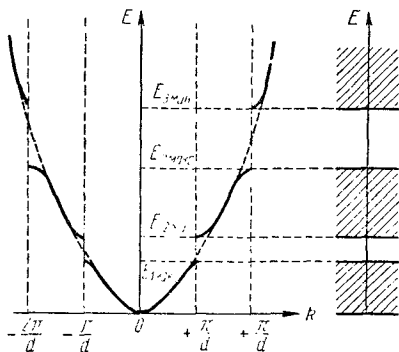


Рис. 3.5

При дальнейшем увеличении модуля волнового вектора k (уменьшении длины волны λ) энергия отраженных волн растет, а энергия прямой волны уменьшается и поэтому темп роста энергии прямой волны в зависимости от k уменьшается по сравнению с темпом роста энергии свободного электрона. Чем меньше отличается k от вели-

чины $\frac{\pi}{d}$, тем все более кривая $E = f_1(k)$ отличается от параболы. Эта кривая изображена на рис. 3.5 сплошной линией. Когда волновой вектор становится равным $k = \frac{\pi}{d}$, все отраженные волны оказываются в фазе (рис. 3.7), и интенсивность отраженной волны равна интенсивности прямой. Отраженные волны, вследствие вторичных отражений, превращаются в прямую так же быстро, как прямая — в отраженные: в кристалле возникает стоячая электронная волна. Стоячая волна описывает такое состояние электрона, при котором он одинаково вероятно может двигаться как в прямом, так и в обратном направлениях.

Дальнейшее увеличение волнового вектора электрона k возможно только при условии, что энергия его изменится скачком (рис. 3.5) на величину $\Delta E = E_2^{\text{мин}} - E_1^{\text{макс}}$. После этого модуль волнового вектора может снова увеличиваться от $\frac{\pi}{d}$ до $\frac{2\pi}{d}$, а характер изменения энергии электрона в зависимости от волнового вектора будет

таким же, как описанный ранее. Когда волновой вектор станет равным $k = \frac{2\pi}{d}$ возникает стоячая электронная волна и снова функция $E = f_1(k)$ терпит разрыв. Далее это повторится при значениях $k = \frac{3\pi}{d}, \frac{4\pi}{d}, \frac{5\pi}{d}$ и т. д.

Направление волнового вектора совпадает с направлением скорости электронной волны, поэтому изменение направления распространения волны на противоположное соответствует изменению знака волнового вектора на обратный. С учетом этого можно записать

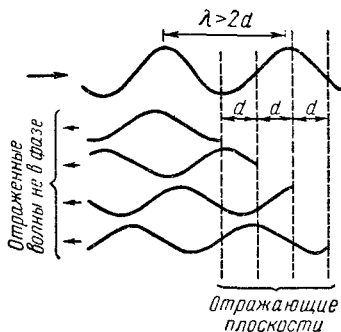


Рис. 3.6

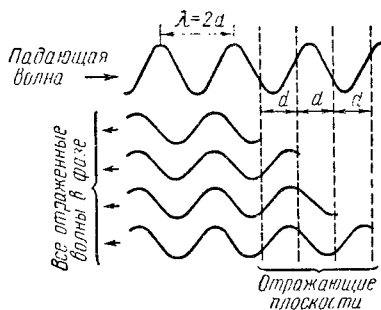


Рис. 3.7

условие брегговского отражения электронных волн (условие образования стоячей волны) так:

$$k = \pm n \frac{\pi}{d} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (3.6)$$

Состояниям электрона, характеризуемым значениями волнового вектора от $k = 0$ до $k = \pm \frac{\pi}{d}$, соответствует некоторый интервал энергий (рис. 3.5) от 0 до $E^{\text{макс}}$. Этот интервал энергий составляет первую разрешенную энергетическую зону кристалла. Значениям k , лежащим в интервале от $\pm \frac{\pi}{d}$ до $\pm \frac{2\pi}{d}$, соответствует интервал энергий ($E_2^{\text{макс}} - E_2^{\text{мин}}$), образующий вторую разрешенную энергетическую зону; значениям k , лежащим в следующем интервале от $\pm \frac{2\pi}{d}$ до $\pm \frac{3\pi}{d}$, соответствует третья разрешенная энергетическая зона и т. д. Разрешенные энергетические зоны отделены друг от друга интервалами энергий, которые электрон, движущийся в кристалле в заданном направлении (в направлении оси X -ов на рис. 3.4), иметь не может. Эти интервалы энергий называются запрещенными энергетическими зонами. На рис. 3.5 справа разрешенные энергетические зоны заштрихованы

Ширина энергетической зоны не зависит от размеров кристалла, она зависит от его строения, так как границы зоны задаются усло-

вием (3.6). Для определенной зоны граничные значения волнового вектора \mathbf{k} , а следовательно и энергии, зависят только от расстояния d между соседними атомами кристалла в данном направлении.

В пределах разрешенной энергетической зоны полное изменение волнового вектора $-\Delta\mathbf{k} = \frac{2\pi}{d}$. Но волновой вектор изменяется внутри зоны не непрерывно, а принимает ряд дискретных значений. При распространении электронной волны (движении электрона) в кристалле, она испытывает отражение не только от стенок потенциальных ям атомов, но и от границ кристаллов. Если общая длина «цепочки» атомов L , то условия образования стоячих электронных волн в результате отражения их от границ кристалла запишутся так:

$$\left. \begin{aligned} m\lambda &= 2L \\ k &= m \frac{\pi}{L} \end{aligned} \right\} \left(m = 1, 2, 3, \dots, \frac{L}{d} \right). \quad (3.7)$$

Состояния электрона, соответствующие условиям (3.7), являются стационарными. Изменить это состояние электрон в зоне может скачком (m — целое число). Количество таких стационарных энергетических состояний определяется длиной цепочки атомов L . Максимальная длина волны, при которой образуется стоячая электронная волна, равна $\lambda = 2L$ (в длине «цепочки» укладывается половина длины волны). Минимальная длина волны ограничена межатомным расстоянием и равна $\lambda = 2d$. Следовательно, число стационарных состояний электрона в энергетической зоне равно $\frac{L}{d}$. Но $\frac{L}{d}$ равно числу атомов в «цепочке» N . Таким образом, число стационарных состояний электрона в разрешенной энергетической зоне равно числу атомов в соответствующей цепочке атомов. Эти состояния есть состояния поступательного движения электрона. Если учесть, что любому поступательному движению соответствуют два значения спина электрона, то в энергетической зоне можно «разместить» $2N$ электронов.

Все предыдущее рассмотрение относилось к движению электрона в каком-то данном направлении в кристалле. Для любого другого направления межатомное расстояние d_i будет другим, а следовательно, границы энергетической зоны будут иными

$$\left(k_1 = \pm \frac{n\pi}{d_1}, k_2 = \pm \frac{n\pi}{d_2}, \dots, k_i = \pm \frac{n\pi}{d_i} \right).$$

Благодаря этому в кристалле границы разрешенных зон для различных направлений, как правило, не совпадают. Возможно в кристалле и полное перекрытие разрешенных энергетических зон для одного направления с запрещенными энергетическими зонами для других направлений. Такое перекрытие зон наблюдается, в частности, у металлов, принадлежащих ко II группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Ширина энергетической зоны

в трехмерном кристалле будет зависеть от строения кристалла (от d_i), а количество энергетических уровней в зоне равно числу атомов в кристалле.

Для изображения энергетических зон кристалла пользуются обычно упрощенной энергетической схемой (рис. 3.8). Так как

многие процессы в кристалле (электрические, магнитные, оптические) объясняются состоянием валентных электронов, то на схеме изображают только две разрешенных энергетических зоны: валентную зону, соответствующую нормальным (невозбужденным) состояниям валентных электронов, и ближайшую к ней зону возбужденных состояний этих электронов — возбужденную зону, или зону проводимости. Называется эта зона зоной проводимости потому, что в отсутствие внешних возбуждений в ней нет электронов, а когда, получив извне необходимую энергию в эту зону, перейдет электрон, то сможет в этой зоне свободно изменять свою энергию, двигаться под действием внешнего электрического поля, т. е. участвовать в проводимости.

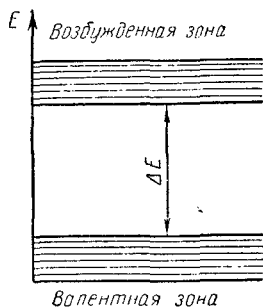


Рис. 3.8

§ 4. ЗАПОЛНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН ЭЛЕКТРОНАМИ. ПРОВОДНИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ И ИЗОЛЯТОРЫ

Поведение электронов в заполненной и незаполненной зонах существенно различается. Внешнее электрическое поле в кристалле может вызвать изменение в движении электронов не полностью заполненной зоны и не изменяет движения электронов в зоне, заполненной полностью. Объяснить это можно следующим образом. Изменение движения электрона связано с изменением его энергетического состояния, а последнее возможно тогда, когда электрон находится в зоне, где есть свободные энергетические уровни, т. е. в зоне, заполненной не полностью. В целиком заполненной зоне нет свободных энергетических уровней и поэтому электрон не изменит своего движения под действием внешнего поля. Перейти из одной зоны в другую под действием электрического поля электрон тоже не может.

Зонная теория объясняет деление веществ на проводники, полупроводники и изоляторы прежде всего заполнением валентной зоны кристалла электронами. Если валентная зона кристалла заполнена не полностью, то кристалл является проводником. Однако проводником может оказаться и такой кристалл, в котором валентная зона полностью заполнена. В § 3 было сказано, что при образовании энергетических зон в кристалле возможно перекрытие валентной

и возбужденной зон. В этом случае объединенная зона окажется заполненной не полностью и кристалл будет проводником.

Если в кристалле полностью заполненная валентная зона отделена от зоны проводимости запрещенной зоной, то в отсутствие внешнего возбуждения (нагревание, облучение и прочее) кристалл не электропроводен. Условно принято считать полупроводниками вещества, ширина запрещенной зоны в которых менее трех электронвольт. Изоляторами считают вещества с шириной запрещенной зоны более трех электронвольт.

§ 5. ПРИМЕРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН В КРИСТАЛЛАХ

Рассмотрим, как образуются энергетические зоны в кристаллах некоторых химических элементов и как эти зоны заполняются электронами. Начнем с кристалла лития (элемента I группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева).

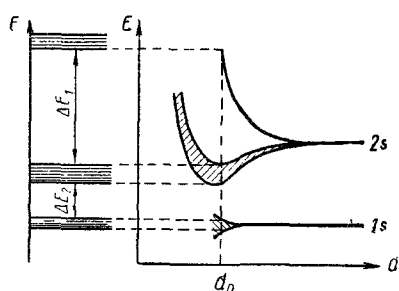


Рис. 3.9

обоих уровней в зоны. На рис. 3.9 справа изображены энергетические состояния атома лития, в середине показано расщепление этих уровней в зависимости от расстояния между атомами d (d_0 — постоянная кристаллической решетки лития) и, наконец, слева — схема энергетических зон кристалла лития.

Каковы же электрические свойства кристалла лития? В $1s$ -зоне имеется N энергетических уровней и $2N$ электронов на них, т. е. все уровни этой зоны целиком заполнены электронами. Электроны этой зоны не могут участвовать в созда-

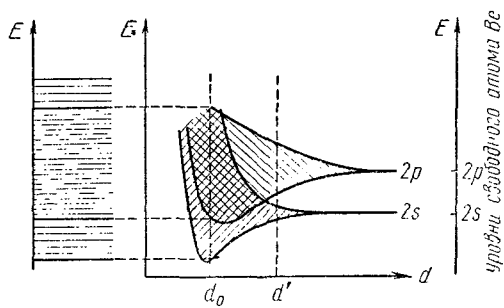


Рис. 3.10

нии электрического тока в кристалле. В $2s$ -зоне из N энергетических уровней заполнена половина (N электронов по два на каждом уровне), поэтому внешнее поле может изменить состояние электронов этой зоны. Электроны $2s$ -зоны принимают участие в электропроводности и поэтому литий является проводником (металлом). Хорошая электропроводность других щелочных металлов (Na, K и пр.) может быть объяснена аналогично.

Рассмотрим далее кристалл элемента II группы периодической системы, например Be. В атоме этого элемента $2s$ -состояния заняты двумя электронами и потому при образовании из уровня $2s$ энергетической зоны последняя оказывается целиком заполненной. Наряду с этим $2p$ -состояния атомов пусты и поэтому зона $2p$ свободна. На рис. 3.10 изображена схема образования энергетических зон в кристалле бериллия.

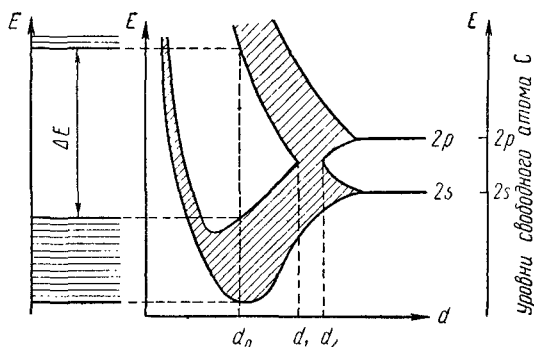


Рис. 3.11

На схеме видно, что целиком заполненная зона $2s$ перекрывается со свободной зоной $2p$ и при действительном значении постоянной решетки кристалла бериллия (d_0) в нем образуется частично заполненная зона. Благодаря этому кристалл бериллия проводит электрический ток. На рис. 3.10 видно, что если бы постоянная решетки бериллия была бы равна d' , то перекрытия зон не произошло бы.

На рис. 3.11 изображена схема образования энергетических зон в кристалле алмаза, который, как известно, состоит из атомов углерода. В атоме углерода четыре валентных электрона распределяются по два на каждом из уровней $2s$ и $2p$ (на уровне $2p$ могут находиться одновременно шесть электронов, состояния которых отличаются величинами магнитных квантовых чисел). При сближении атомов углерода уровни $2s$ и $2p$ сначала расщепляются на две обособленные зоны (N энергетических уровней в $2s$ -зоне и $3N$ уровней в $2p$ -зоне), но при расстояниях между атомами d ($d_1 < d < d_2$) зоны сливаются в единую зону с $4N$ уровнями, на которых могут разместиться $8N$ электронов. При дальнейшем

сближении атомов углерода ($d < d_1$) единая энергетическая зона расщепляется на две зоны, в каждой из которых имеются по $2N$ уровней.

Все четыре валентных электрона атома углерода располагаются при этом в нижней зоне, целиком заполняя ее, а верхняя зона остается свободной. Эти зоны разделены запрещенной зоной, ширина которой ΔE в кристалле алмаза равна $5,6 \text{ эВ}$. Алмаз является хорошим изолятором.

Аналогичная картина образования энергетических зон наблюдается в кристаллах других элементов IV группы периодической системы элементов: германия, кремния, олова (серого). Ширина

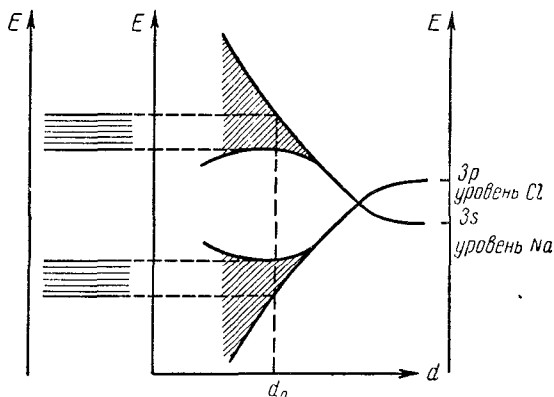


Рис. 3.12

запрещенной зоны: у германия — $0,7 \text{ эВ}$, у кремния — $1,1 \text{ эВ}$, у серого олова — $0,1 \text{ эВ}$. Эти элементы являются типичными полупроводниками.

В качестве примера образования и заполнения энергетических зон ионного кристалла рассмотрим кристалл поваренной соли (NaCl).

Энергетические зоны в этом кристалле образуются в результате расширения и расщепления энергетических уровней ионов Na^+ и Cl^- , которые имеют заполненные электронные оболочки типа оболочек атомов инертных газов (в ионе Na^+ подобно атому Ne , в ионе Cl^- подобно атому Ar). На рис. 3.12 видно, что в разделенных атомах $3s$ -уровень атома Na расположен ниже $3p$ -уровня атома Cl , а при сближении этих атомов зона $3p$ оказывается ниже зоны $3s$. Объясняется это тем, что в кристалле NaCl каждый ион Cl^- оказывается в окружении положительных ионов Na^+ , вследствие чего энергия электрона в этом ионе уменьшается, в то же время энергия электрона, принадлежащего иону Na , из-за взаимодействия с окружающими ионами Cl^- увеличивается. Валентные $3s$ -электроны натрия

переходят в зону $3p$ хлора и заполняют в ней все вакантные энергетические уровни. Зона $3p$ хлора в NaCl полностью заполнена, а зона $3s$ натрия — свободна, эти зоны разделены широкой запрещенной зоной ($\Delta E = 6 \text{ эВ}$) и кристалл NaCl не электропроводен.

При установлении зонной структуры твердых тел необходимо внимательно рассматривать характер взаимодействия между частицами, образующими кристалл. На первый взгляд может, например, показаться, что кристалл водорода, подобно кристаллам Li , Na , K , должен быть проводящим. В действительности водород в твердом состоянии не проводит электрический ток. Объясняется это тем, что кристалл водорода состоит из молекул (H_2), сравнительно слабо связанных между собой, следовательно, его энергетические зоны мало отличаются от соответствующих уровней молекулы. Но в этой молекуле, как известно, энергетические уровни разделяются на две группы, энергетически далеко отстоящие друг от друга. В молекуле водорода электроны размещаются на энергетических уровнях нижней группы. Соответственно в кристалле водорода оказывается целиком заполненной нижняя зона и свободной верхняя и потому водород в твердом состоянии является изолятором.

§ 6. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ И ВОЗНИКНОВЕНИЕ В НИХ ЛОКАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ

Энергетическая структура кристаллов с дефектами существенно отличается от структуры идеального кристалла.

Если в соответствующем узле ионной решетки отсутствует положительный ион, то такой пустой узел будет вести себя подобно отрицательному заряду, т. е. будет отталкивать электроны в ближайших узлах, увеличивая их энергию. В результате энергетические уровни этих электронов из разрешенной зоны могут быть «вытеснены» в расположенную выше запрещенную зону. Если же в узле решетки отсутствует отрицательный ион, то такой пустой узел будет притягивать электроны соседних узлов, уменьшая их энергию. В результате энергетические уровни этих электронов могут сместиться из разрешенной зоны в расположенную ниже запрещенную зону.

Подобному смещению подвержены не только занятые, но и свободные уровни электронов. В соответствии с этим в запрещенной зоне возникают энергетические уровни, либо занятые электронами, либо свободные.

Энергетические уровни в запрещенной зоне кристалла могут возникнуть и тогда, когда в нем имеются чужеродные атомы. Энергетические уровни электронов в этих атомах в результате взаимодействия с атомами кристалла могут оказаться в запрещенной зоне. Если соответствующее энергетическое состояние в атоме заполнено, то уровень в кристалле будет занят электронами, если же энерге-

тическое состояние в атоме свободно, то свободным окажется и уровень в кристалле.

Когда концентрация дефектов в кристалле невелика и дефекты расположены друг от друга на расстояниях, значительно превышающих междуатомные, прямой и туннельный переходы электронов между дефектами не происходят, уровни остаются локализованными в участках кристалла с дефектами. Локальные энергетические уровни F и D на энергетической схеме изображаются в виде коротких черточек в запрещенной зоне кристалла (рис. 3.13). Такое условное изображение подчеркивает тот факт, что электрон, находящийся на локальном уровне, не может перемещаться по кристаллу, не изменив своей энергии так, как перемещаются электроны, находящиеся в разрешенных энергетических зонах кристалла.

Электроны с занятых локальных энергетических уровней могут перейти в зону проводимости, для чего необходима энергия, мень-

шая, чем для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Такие уровни называются донорными, а соответствующие дефекты — донорами. На свободные локальные уровни могут переходить электроны из валентной зоны кристалла, для чего необходима энергия опять-таки меньшая, чем для перехода этих же электронов в зону проводимости. Такие уровни называются акцепторными, а соответствующие им дефекты — акцепторами.

В тех случаях, когда концентрация дефектов в кристалле велика и расстояние между дефектами сравнимо с междуатомным, становится возможным переход электронов между соседними дефектами и локальные энергетические уровни расширяются в энергетические зоны. Образовавшиеся энергетические зоны могут в отдельных случаях перекрываться с одной из разрешенных энергетических зон кристалла.

Несколько подробнее об образовании локальных энергетических уровней и примесных зон в кристаллах и той роли, которую они играют при объяснении свойств полупроводников, пойдет речь в гл. 5.

§ 7. ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ. ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОНА

Электроны не полностью заполненной зоны кристалла в отсутствие внешнего электрического поля движутся хаотично. Под действием внешнего электрического поля электроны, не переставая

двигаться хаотично, смещаются в направлении сил этого поля. Если в отсутствие внешнего электрического поля электрон за некоторое время, пройдя сложный путь (рис. 3.14, а), перешел бы из точки A в точку B , то при наличии внешнего поля он сместится из точки A в точку B' (рис. 3.14, б). Результирующее смещение его в этом случае AB' будет больше, чем в первом случае ($AB' > AB$). Такое направленное движение электронов называется дрейфом, а скорость этого движения — дрейфовой скоростью. Дрейф электронов и создает в кристалле электрический ток.

Если концентрация электронов проводимости в кристалле n_e и под действием внешнего электрического поля они приобретают среднюю дрейфовую скорость \bar{v} , то через единичную площадку поперечного сечения проводника, перпендикулярного направлению скорости \bar{v} , в единицу времени пройдут электроны, находящиеся в объеме прямоугольного параллелепипеда длиной l , численно равной v , и с площадью основания, равной единице. Число таких электронов равно $n_e v$, а заряд, переносимый ими, т. е. плотность электрического тока в кристалле,

$$\delta = q_e n_e \bar{v}, \quad (3.8)$$

где q_e — заряд электрона.

Если из закона Ома $\delta = \gamma \mathcal{E}$ подставить в формулу (3.8) плотность тока δ , то это выражение примет вид

$$\gamma = q_e n_e \frac{\bar{v}}{\mathcal{E}}, \quad (3.9)$$

где \mathcal{E} — напряженность внешнего электрического поля.

Величина $u = \frac{\bar{v}}{\mathcal{E}}$ называется подвижностью электронов. Подвижность электронов численно равна средней дрейфовой скорости, которую приобретают электроны под действием внешнего электрического поля единичной напряженности. Величина подвижности электронов зависит от строения кристалла и его состояния. Если в формулу (3.9) ввести подвижность u , то она запишется так:

$$\gamma = q_e n_e u. \quad (3.10)$$

Динамика движения электрона в кристалле под действием внешнего электрического поля очень сложна. Описать это движение возможно, только учитывая его волновой характер. Под действием внешнего электрического поля электрон проводимости приобретает

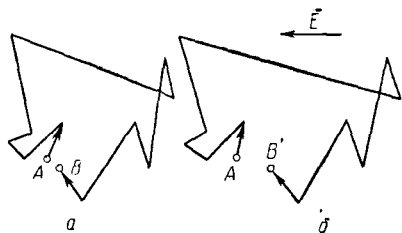


Рис. 3.14

среднее ускорение \bar{a} , которое можно вычислить, принимая во внимание формулу (3.3):

$$\bar{a} = \frac{dv}{dt} = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right). \quad (3.11)$$

Изменив в выражении (3.11) порядок дифференцирования, получим

$$\bar{a} = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dk} \left(\frac{dE}{dt} \right). \quad (3.12)$$

Но производная $\frac{dE}{dt}$ определяет среднюю мощность, развиваемую внешней силой, разгоняющей электрон $\left(\frac{dE}{dt} = F\bar{v} \right)$, и потому формулу (3.12) перепишем так:

$$\bar{a} = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dk} (F\bar{v}). \quad (3.13)$$

Величина внешней силы F не зависит от волнового вектора и потому ее можно вынести за знак производной:

$$\bar{a} = F \cdot \frac{2\pi}{h} \frac{d\bar{v}}{dk}. \quad (3.14)$$

Продифференцировав формулу (3.3), найдем

$$\frac{d\bar{v}}{dk} = \frac{2\pi}{h} \frac{d^2E}{dk^2}$$

и поэтому для среднего ускорения электрона в кристалле получим окончательно

$$\bar{a} = F \cdot \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2E}{dk^2}. \quad (3.15)$$

Из полученного равенства (3.15) следует, что среднее ускорение электрона в кристалле пропорционально действующей на него силе внешнего электрического поля. Коэффициентом пропорциональности при этом является величина

$$\frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2E}{dk^2}.$$

Если сравнить полученный вывод со вторым законом Ньютона для классической частицы $a = \frac{F}{m}$, то можно отметить, что

$$m^* = \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{1}{\frac{d^2E}{dk^2}} \quad (3.16)$$

играет роль массы электрона при движении его в кристалле. Величина m^* называется эффективной массой электрона. Эффективная масса электрона в кристалле — это масса такого свободного электрона, которую он должен был бы иметь для того, чтобы под дей-

ствием внешней силы приобрести такое же ускорение, как и электрон в кристалле под действием той же силы. Эффективная масса свободного электрона равна его действительной массе ($m^* = m_e$). В этом нетрудно убедиться, если, найдя вторую производную $\frac{d^2E}{dk^2}$ из формулы (3.4), поставить ее в выражение (3.16).

Эффективная масса электрона в кристалле не определяет ни инерционных, ни гравитационных его свойств. Введение этой величины дает возможность, учитывая сложный характер взаимодействия электрона с кристаллической решеткой при его движении под действием силы внешнего электрического поля, пользоваться привычными формулами, определяющими состояние электрона и характеризующими его движение:

$$a = \frac{F}{m^*}, \quad (3.17a)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m^*} k^2, \quad (3.17б)$$

$$p = m^* v = \frac{\hbar}{2\pi} k. \quad (3.17в)$$

Наиболее характерной особенностью эффективной массы электрона в кристалле является то, что ее величина зависит от направления движения электрона и от его состояния (положения электрона 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.

Поскольку изменение эффективной массы, в соответствии с формулой (3.16), определяется изменением второй производной от кинетической энергии электрона E по волновому вектору k , для выяснения характера изменения эффективной массы в зависимости от положения электрона в энергетической зоне необходимо рассмотреть функцию $E = f_1(k)$. График этой функции для первой энергетической зоны кристалла изображен на рис. 3.15, а. Вид этого графика был пояснен в § 3. Первая производная выражает крутизну этого графика в соответствующих точках и определяет скорость электрона (формула (3.3)). Вторая производная выражает кривизну графика и определяет величину эффективной массы электрона (формула (3.16)). У электрона, находящегося в нижней

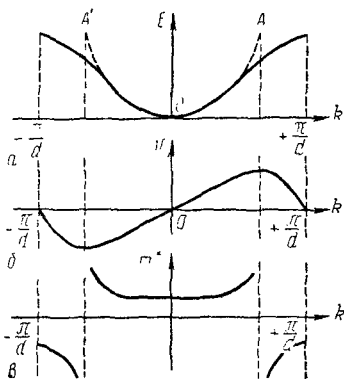


Рис. 3.15

части энергетической зоны, кинетическая энергия изменяется с изменением волнового вектора почти так же, как у свободного электрона (график функции $E = f_1(\mathbf{k})$ почти не отличается от параболы]. Электрон, находящийся в нижней части зоны, ведет себя как свободный электрон: скорость его под действием внешней силы растет пропорционально волновому вектору (рис. 3.16, б), эффективная масса при этом неизменна и равна приблизительно массе свободного электрона (рис. 3.15, в). Увеличение волнового вектора и переход электрона на энергетические уровни верхней части зоны приводит к тому, что увеличение его скорости сначала отстает от роста волнового вектора, а в состоянии, характеризуемом точкой A (точка перегиба) (рис. 3.15, а), скорость достигает максимума. Эффективная масса электрона при этом возрастает, а в состоянии, характеризуемом точкой A , становится бесконечно большой (вторая производная $\frac{d^2E}{dk^2}$

в этой точке обращается в нуль). При дальнейшем увеличении волнового вектора электрона под действием силы внешнего электрического поля того же направления скорость электрона уменьшается, т. е. он получает отрицательное ускорение — ускорение, направленное в сторону, противоположную направлению действующей на него внешней силы. Такое движение электрона с точки зрения классической механики равносильно движению частицы с отрицательной массой.

Если учесть, что электрон имеет отрицательный электрический заряд, то движение его в состояниях, соответствующих верхней части энергетической зоны, можно рассматривать как движение положительно заряженной частицы с положительной массой. Поэтому при описании движения электронов в верхней части энергетической зоны целесообразно рассматривать в качестве свободного носителя заряда дырку — частицу с положительной эффективной массой и положительным зарядом, равным по абсолютной величине заряду электрона. Если под действием внешнего возбуждения (нагревание, облучение и другие) часть электронов из валентной зоны перейдет в зону проводимости, то там они «разместятся» на уровнях нижней части зоны и будут вести себя, как свободные. В то же время в верхней части валентной зоны освободится часть энергетических уровней, на которые под действием внешнего электрического поля переходят электроны с нижележащих уровней, в результате чего они будут создавать электрический ток. Но эти электроны, как мы видели, ведут себя, как положительно заряженные частицы — дырки. С этим случае в кристалле электрический ток создается благодаря дрейфу электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне в противоположных направлениях.

Эффективную массу электрона можно измерить экспериментально, используя для этого циклотронный резонанс, сущность которого заключается в следующем.

Если поместить кристалл в однородное магнитное поле с индукцией \mathbf{B} , то все свободные носители заряда (и электроны и дырки) в нем будут двигаться в общем случае по винтовой линии, ось которой параллельна вектору \mathbf{B} . Роль центростремительной силы при этом играет лоренцова сила

$$F = q_e B v, \quad (3.18)$$

где q_e — заряд свободного носителя, v — составляющая скорости его, перпендикулярная \mathbf{B} .

Заменяя в формуле (3.18) $v = \omega r$ (где r — радиус витков винтовой линии, по которой движется свободный носитель заряда) и приравняв лоренцову силу величине центростремительной силы, получим

$$q_e B \omega r = m^* \omega^2 r,$$

откуда

$$\omega = \frac{q_e B}{m^*}$$

или

$$\nu_c = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{q_e B}{2\pi m^*}. \quad (3.19)$$

Частота ν_c называется циклотронной частотой. Если теперь в кристалле перпендикулярно постоянному магнитному полю направить электромагнитную волну, то при частоте волны, равной циклотронной частоте ν_c , свободные носители заряда резонансно поглощают энергию электромагнитной волны, возникает циклотронный резонанс. При этом скорость свободных носителей заряда увеличивается, а циклотронная частота, как это видно из формулы (3.19), не изменяется. Измеряя на опыте частоту поглощенной электромагнитной волны и определяя резонансную частоту ν_c , вычисляют по формуле (3.19) эффективную массу носителя заряда. При циклотронном резонансе разница в поведении электронов и дырок состоит в том, что при одних и тех же направлениях скорости и постоянного магнитного поля вращаться они будут в разные стороны. Изменяя направление постоянного магнитного поля и соответственно направление электромагнитной волны можно определять эффективную массу свободных носителей в различных кристаллографических направлениях.

§ 8. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ ВНУТРИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ

Энергетические, оптические, тепловые и некоторые другие свойства кристаллов зависят от энергетического состояния валентных электронов. Для того чтобы знать, как распределяются по энергиям электроны в кристалле, нужно прежде установить, как распределяются по энергиям внутри зон разрешенные квантовые

состояния электронов. Если нам известна плотность разрешенных состояний в зоне $R(E)$, т. е. число состояний, приходящихся на единичный интервал энергий, то число состояний в интервале энергии $(E, E + dE)$ будет равно $R(E) dE$. Число электронов $dN(E)$, обладающих энергиями, принадлежащими этому интервалу энергий, можно подсчитать, если известна вероятность заполнения электроном каждого состояния $f(E)$:

$$dN(E) = f(E) R(E) \cdot dE. \quad (3.20)$$

Количество электронов, обладающих энергиями, принадлежащими какому-то конечному интервалу энергии $(E_1, E_1 + \Delta E)$, мы получим, если просуммируем (проинтегрируем) выражение (3.20):

$$N(E) = \int_{E_1}^{E_1 + \Delta E} f(E) R(E) \cdot dE. \quad (3.21)$$

Для того чтобы проинтегрировать правую часть выражения (3.21), нужно знать вид функций $f(E)$ и $R(E)$. Функция $f(E)$ будет

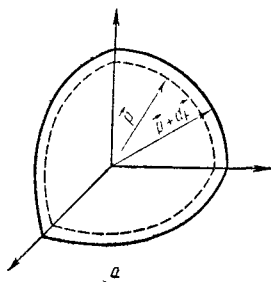


Рис. 3.16

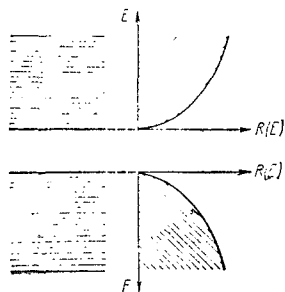
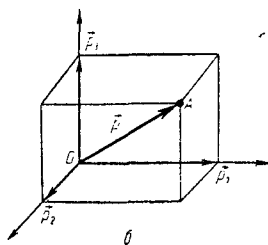


Рис. 3.17

рассмотрена подробно в следующей главе. Что же касается функции $R(E)$, то общего вида ее, к сожалению, мы не знаем. Однако для энергетических состояний у границ разрешенной зоны, для которых, как отмечалось в § 7, между энергией электрона и его импульсом справедливо выражение

$$E = \frac{p^2}{2m^*},$$

можно найти общий вид функции $R(E)$. Рассмотрим так называемое пространство импульсов, т. е. пространство, в котором роль радиуса-вектора играет вектор импульса p . На рис. 3.16, б состояние точки A определяется величиной и направлением вектора p или величиной его составляющих по координатным осям p_1, p_2, p_3 .

Если в пространстве импульсов провести сферическую поверхность радиусом p с центром в начале координат O , то эта поверхность

будет геометрическим местом состояний, обладающих некоторой энергией E . Все состояния интервала $(E, E + dE)$ в этом пространстве импульсов разместятся в шаровом слое радиуса p и толщиной dp (рис. 3.16, а). Объем этого слоя равен $4\pi p^2 \cdot dp$. В квантовой механике установлено, что в пространстве импульсов существуют ячейки с объемом $\frac{h^3}{V}$ (V — объем кристалла), каждой из которых соответствуют два квантовых состояния. Следовательно, число состояний в интервале импульсов $(p, p + dp)$ будет равно

$$R(p) \cdot dp = \frac{2\pi V p^2 \cdot dp}{h^3}. \quad (3.22)$$

Заменив в выражении (3.22) $p^2 = 2m^*E$ и $dp = \frac{1}{2}(2m^*)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} \cdot dE$, получим число состояний в интервале энергий

$$R(E) \cdot dE = \frac{2\pi V (2m^*)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \cdot dE}{h^3}. \quad (3.23)$$

Если в уравнении (3.23) вместо m^* взять эффективную массу электрона m_n , то эта зависимость описывает распределение энергетических уровней в нижней части зоны проводимости. Если вместо m^* взять эффективную массу дырки m_p , то формула (3.23) описывает распределение энергетических уровней в верхней части валентной зоны. Графически эта зависимость для обоих случаев изображена на рис. 3.17 справа (слева изображены соответствующие энергетические зоны).

§ 9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Для изучения энергетической структуры твердого тела можно использовать спектры излучения и поглощения электромагнитных волн. Сплошной спектр теплового излучения твердого тела дает очень мало сведений об энергетической структуре этого тела. Закономерности распределения энергии в спектре теплового излучения говорят лишь о том, что в твердом теле имеются дискретные энергетические уровни валентных электронов. Рассмотрение этих закономерностей и привело Планка к созданию квантовой теории излучения.

Для более детального изучения энергетической структуры кристаллов используются рентгеновские спектры. Толкование рентгеновских спектров кристаллов облегчается тем обстоятельством, что они возникают при заполнении электронами вакансий во внутренних электронных оболочках атомов, которые слабо расщепляются при образовании кристалла. Ширина энергетической зоны для этих состояний электронов составляет сотые доли электронвольта.

При бомбардировке электронами антикатада рентгеновской трубки, изготовленного из изучаемого вещества, из него выбиваются электроны внутренних электронных оболочек. При заполнении вакансий в этих оболочках

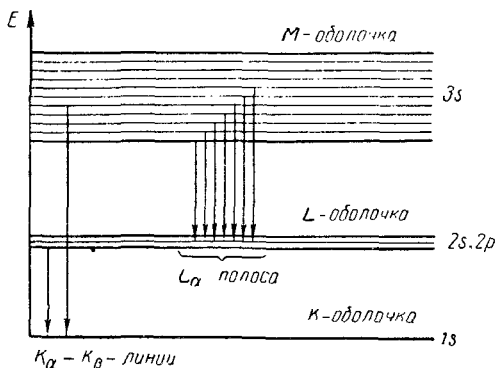


Рис. 3 18

излучаются рентгеновские лучи, образующие соответствующие спектральные серии. Например, при заполнении электронами вакансии в K-оболочке образуется K-серия, при заполнении вакансий в L-оболочке—L-серия и т. д.

На рис. 3.18 изображена энергетическая схема кристалла натрия и стрелками указаны возможные переходы электронов при излучении рентгеновских лучей.

На примере L_x -полосы натрия можно видеть, что ширина этой полосы зависит от разницы в энергиях электронов в $3s$ -состояниях, т. е. ширина полосы является мерой ширины заполнения части зоны $3s$. Распределение интенсивности излучения внутри полосы

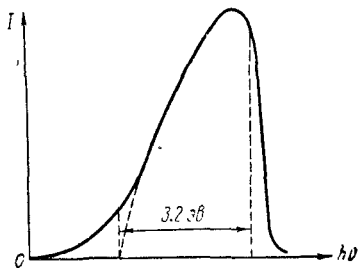


Рис. 3.19

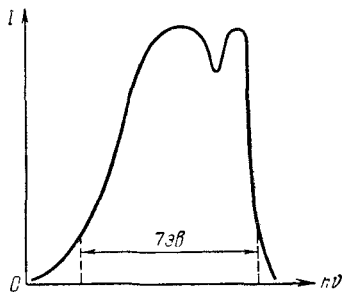


Рис. 3.20

дает характер распределения электронов по состояниям в зоне $3s$, т. е. функцию $N(E)$. На рис. 3.19 изображена L_x -полоса в спектре натрия. По оси ординат на рисунке отложена интенсивность излучения, по оси абсцисс — энергия фотонов $h\nu$.

Если при образовании кристалла энергетические зоны перекрываются, то распределение электронов по энергиям в объединенной зоне носит более сложный характер, что отражается в форме соответствующей рентгеновской полосы. В качестве примера на рис. 3.20 изображена форма L_x -полосы магния.

Глава 4

МЕТАЛЛЫ

§ 1. КЛАССИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

В основе электронной теории металлов лежит представление об электронном газе, состоящем из свободных электронов. Электронному газу приписываются свойства идеального одноатомного газа. Свободные электроны непрерывно хаотически движутся, причем средняя кинетическая энергия их движения равна $\frac{3}{2} kT$. Они обмениваются энергией с кристаллической решеткой при соударениях. Под действием внешнего электрического поля в металле возникает дрейф свободных электронов. Электроны ускоряются в промежутках между двумя последующими соударениями и передают при соударении полученную в электрическом поле энергию кристаллической решетке. На основе этих представлений можно объяснить ряд свойств металлов.

В промежутке между двумя последующими соударениями электроны под действием внешнего электрического поля движутся с ускорением

$$a = \frac{q_e E}{m_e}.$$

Максимальная скорость, которую электроны приобретают перед соударением, равна

$$v_{\text{макс}} = a\bar{\tau},$$

где $\bar{\tau}$ — среднее время свободного пробега электронов.

Средняя скорость дрейфа электронов \bar{v} равна половине максимальной, так как сразу же после соударения скорость дрейфа электрона равна нулю, а затем растет со временем линейно:

$$\bar{v} = \frac{q_e \tau}{2m_e} E. \quad (4.1)$$

Подставив выражение (4.1) в формулу плотности тока

$$\delta = q_e n \bar{v},$$

получим

$$\delta = \frac{q_e^2 n \tau}{2m_e} E, \quad (4.2)$$

т. е. плотность тока в проводнике пропорциональна напряженности электрического поля в нем, а это есть формулировка закона Ома. Таким образом, нам удалось вывести закон, найденный опытным путем. В выражении (4.2) множитель

$$\gamma = \frac{q_e^2 n \bar{\tau}}{2m_e} \quad (4.3)$$

представляет собой удельную электропроводность металла. Если учесть, что дрейфовая скорость электронов значительно меньше, чем скорость их теплового движения, то время свободного пробега электрона определяется так:

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{l}}{u_T}, \quad (4.4)$$

где \bar{l} — средняя длина свободного пробега электрона, \bar{u}_T — средняя скорость его теплового движения. В классической электронной теории принимается, что l равна межуатомному расстоянию в кристалле. Подставив τ из формулы (4.4) в выражение (4.3), получим

$$\gamma = \frac{q_e^2 n l}{2m_e \bar{u}_T}. \quad (4.5)$$

Вывод формулы (4.5) нельзя считать строгим, так как при этом рассматривалось движение отдельного «среднего» электрона, а полученные выводы распространялись на все свободные электроны. Более правильным было бы рассмотрение действия электрического поля на всю совокупность свободных электронов, причем их суммарный импульс изменяется под действием поля и соударений электронов с решеткой. Такое рассмотрение приводит к тому, что средняя дрейфовая скорость электронов оказывается вдвое больше полученной нами и, следовательно, формула (4.5) принимает такой вид:

$$\gamma = \frac{q_e^2 n \bar{l}}{m_e \bar{u}_T}. \quad (4.6)$$

Из этого выражения видно, что удельная электропроводность металла зависит от природы металла (n и l) и от температуры ($\bar{u}_T \sim T^{+1/2}$).

Температурная зависимость, которую дает электронная теория, не соответствует опыту. Подставив в формулу (4.6) величину

$$\bar{u}_T = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}}, \quad (4.7)$$

получим

$$\gamma = \frac{q_e^2 \sqrt{\pi} n \bar{l}}{\sqrt{8k m_e T}}, \quad (4.8)$$

откуда следует, что электропроводность металла изменяется обратно пропорционально \sqrt{T} , в то время как из опыта известно, что

электропроводность изменяется примерно обратно пропорционально T . Из формулы (4.8) никак не следует, что переход металлов в сверхпроводящее состояние должен происходить скачком при температурах выше абсолютного нуля.

В электронной теории металлов можно вывести и некоторые другие опытные законы. Рассмотрим еще закон Видемана—Франца. Открытый опытным путем закон гласит: отношение коэффициента теплопроводности металла λ к его удельной электропроводности γ одинаково для всех металлов при одинаковой температуре:

$$\frac{\lambda}{\gamma} = aT, \quad (4.9)$$

где a — определяемый на опыте коэффициент, не зависящий от природы металла. Если предположить, что теплопроводность металла в основном осуществляется благодаря свободным электронам, то в качестве коэффициента теплопроводности металла можно принять коэффициент теплопроводности электронного газа, для которого имеем выражение

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V l \bar{u}_T, \quad (4.10)$$

где C_V — теплоемкость единицы объема газа, l — средняя длина свободного пробега электронов, \bar{u}_T — средняя скорость их теплового движения. Поделив выражение (4.10) на выражение (4.5) и принимая во внимание формулу (4.7) и

$$C_V = \frac{3}{2} nk,$$

получим

$$\frac{\lambda}{\gamma} = 3 \left(\frac{k}{qe} \right)^2 T. \quad (4.11)$$

Данные опыта согласуются с полученным теоретически выражением (4.11).

Таким образом, в случае законов Ома и Видемана—Франца электронная теория дает удовлетворительное качественное согласие с опытом. Такое же качественное соответствие получается в теории при выводе закона Джоуля—Ленца.

Но электронная теория приводит к значительному расхождению с опытом при объяснении ряда важных свойств металлов. Примером этому служит величина атомной теплоемкости металлов. Согласно представлениям электронной теории свободные электроны металла обмениваются энергией при соударениях с кристаллической решеткой и потому атомная теплоемкость металла C_μ должна складываться из теплоемкости кристаллической решетки $C_{\mu \text{кр}}$ и теплоемкости электронного газа $C_{\mu \text{э}}$,

$$C_\mu = C_{\mu \text{кр}} + C_{\mu \text{э}}.$$

Теплоемкость кристаллической решетки по закону Дюлонга и Пти равна

$$C_{\mu\text{кр}} = 3R_0.$$

Принимая, что число свободных электронов в металле равно числу атомов и что электроны обладают тремя степенями свободы, находим

$$C_{\mu\text{э}} = \frac{3}{2} R_0.$$

Атомная теплоемкость металла должна быть равна

$$C_{\mu} = \frac{9}{2} R_0.$$

В то же время для диэлектриков, в которых нет свободных электронов, атомная теплоемкость равна $3R_0$. Но опыт показывает, что атомные теплоемкости металлов и диэлектриков существенно не отличаются друг от друга. Электронная теория металлов никак не объясняет и зависимость теплоемкости металлов от температуры.

Ограниченность классической электронной теории металлов является следствием того, что она рассматривает свободные электроны, как классические частицы, а совокупность их, электронный газ, — как классический идеальный газ.

§ 2. КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ

Электрические, тепловые, оптические и некоторые другие свойства металлов определяются состоянием свободных электронов в них. Поэтому основной задачей квантовой теории металлов является выяснение закономерностей в распределении свободных электронов по энергиям. Это распределение получено методами квантовой статистики Ферми—Дирака. В основе квантовой статистики лежат следующие основные принципы: 1) все электроны системы одинаковы (неразличимы); 2) состояние электрона определяется четырьмя квантовыми числами, а изменение состояния — изменением хотя бы одного из них; 3) в системе не может быть одновременно более одного электрона в данном квантовом состоянии.

В классической электронной теории считалось, что при 0°K и в отсутствие других внешних возбуждений энергия всех свободных электронов равна нулю, т. е. все они находятся в одинаковом состоянии. Квантовая статистика отрицает возможность такого состояния электронов. При указанных условиях свободные электроны находятся в различных состояниях и заполняют дискретные энергетические уровни разрешенной зоны, начиная с самого нижнего (нулевого) вплоть до некоторого уровня, энергия которого определится распределением энергетических уровней внутри данной зоны и заполнением этих уровней электронами.

Распределение энергетических уровней в зоне $R(E) \cdot dE$ было рассмотрено в предыдущей главе (§ 8). Заполнение уровней электронами задается функцией Ферми

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - E_{\Phi}}{kT}} + 1}, \quad (4.12)$$

которая определяет вероятность заполнения электроном энергетического уровня с энергией E в условиях термодинамического равновесия электронов в системе. Величина E_{Φ} называется энергией Ферми (или уровнем Ферми). Выясним физический смысл этой величины, рассматривая функцию Ферми при различных температурах.

Если температура металла стремится к абсолютному нулю ($T \rightarrow 0^{\circ} K$), то для $E > E_{\Phi}$ функция $f(E) \rightarrow 0$, а для $E < E_{\Phi}$ функция $f(E) \rightarrow 1$, т. е. уровни, расположенные выше уровня Ферми, не заняты электронами (вероятность заполнения равна нулю), уровни, расположенные ниже уровня Ферми, обязательно заняты электронами (вероятность заполнения равна единице).

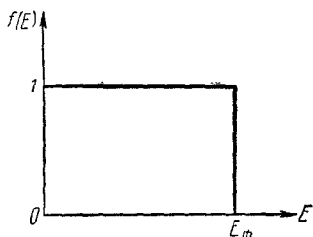


Рис. 4.1

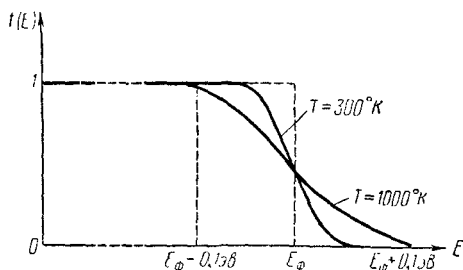


Рис. 4.2

На рис. 4.1 изображен график функции $f(E)$ при $T = 0^{\circ} K$. На рисунке видно, что все уровни с энергиями, меньшими энергии Ферми, заполнены электронами, а все уровни с энергиями, большими энергии Ферми, вакантны.

Из рассмотрения следует, что энергия Ферми E_{Φ} — это максимальное значение энергии, которое может иметь электрон в металле при $0^{\circ} K$. Иначе говоря, E_{Φ} — это энергия, соответствующая наивысшему энергетическому уровню, занятому электроном в металле при $0^{\circ} K$.

При любых температурах, если

$$E = E_{\Phi}, \quad \text{то } f(E) = \frac{1}{2}, \quad \text{если } E > E_{\Phi}, \quad \text{то } f(E) < \frac{1}{2},$$

$$\text{и если } E < E_{\Phi}, \quad \text{то } f(E) > \frac{1}{2}.$$

Следовательно, при $T > 0^\circ \text{ К}$ уровни, расположенные ниже уровня Ферми, заполнены с большей вероятностью, чем уровни, расположенные выше его. При этом вероятность заполнения уровня тем меньше, чем выше уровня Ферми расположен данный уровень, и вероятность заполнения уровня тем больше, чем ниже уровня Ферми расположен данный уровень. При температуре выше 0° К функция Ферми практически равна единице для уровней, расположенных на несколько kT ниже уровня Ферми, и равна нулю для уровней, расположенных на несколько kT выше уровня Ферми.

На рис. 4.2 изображен график функции Ферми для двух температур. Очевидно, что чем выше температура, тем энергетически шире переходный участок от $f(E) = 1$ до $f(E) = 0$. Протяженность графика по оси абсцисс зависит от величины E_Φ , которая, как будет показано далее, составляет в металлах несколько электронвольт. Область же изменения $f(E)$ от 1 до 0 занимает участок в несколько сотых долей электронвольта (при $T = 300^\circ \text{ К}$ $kT \approx 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ эв}$, при $T = 1000^\circ \text{ К}$ $kT \approx 9 \cdot 10^{-2} \text{ эв}$), поэтому на рис. 4.2 изображены только начальная и конечная части графика.

§ 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ФЕРМИ. ВЫРОЖДЕННЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ

Количество электронов проводимости в металле N равно удвоенному числу всех заполненных электронами энергетических состояний (уровней) в нем:

$$N = 2 \int_0^{E_\Phi} R(E) \cdot dE. \quad (4.14)$$

Воспользовавшись полученным ранее выражением (3.23) для распределения состояний $R(E) \cdot dE$, получим

$$N = \frac{4\pi V (2m^*)^{3/2}}{h^3} \int_0^{E_\Phi} E^{1/2} \cdot dE = \frac{8\pi V (2m^*)^{3/2}}{3h^3} (E_\Phi)^{3/2}. \quad (4.14)$$

Из выражения (4.14) для концентрации свободных электронов в металле имеем

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi (2m^*)^{3/2}}{3h^3} (E_\Phi)^{3/2}. \quad (4.15)$$

И, наконец, для энергии Ферми находим

$$E_\Phi = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (4.16)$$

Как и следовало ожидать, энергия Ферми зависит от концентрации электронов проводимости в металле.

Среднюю энергию электронов проводимости в металле E при 0°K найдем, если суммарную энергию всех электронов в исм, равную

$$E = \int_0^{E_\Phi} ER(E) \cdot dE = \frac{8\pi V (2m^*)^{3/2}}{5h^3} (E_\Phi)^{5/2} \quad (4.17)$$

поделим на количество электронов N , найденное ранее по формуле (4.14):

$$\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{3}{5} E_\Phi. \quad (4.18)$$

В качестве примера подсчитаем численное значение энергии Ферми для меди. Будем считать, что на каждый атом меди в кристалле имеется один электрон проводимости и, что $m^* \approx m_e$. Концентрация свободных электронов в меди, равная концентрации атомов меди, будет равна

$$n = \frac{N_A \rho}{\mu} = \frac{6,02 \cdot 10^{26} \cdot 8900}{63,5} \text{ м}^{-3} \approx 8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

(Здесь N_A — число Авогадро, ρ — плотность меди и μ — килограмм-атомный вес меди).

Подставив полученный результат в выражение (4.16), найдем

$$E_\Phi = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}} \left(\frac{3 \cdot 8,5 \cdot 10^{28}}{3,14} \right)^{2/3} = 11,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 7 \text{ эв}.$$

Средняя энергия электронов проводимости в меди согласно формуле (4.18) будет равна примерно 4,2 эв.

Если обратиться к рассмотренным в предыдущей главе (§ 9) рентгеновским спектральным полосам, то можно видеть, что разница между максимальной и минимальной энергиями фотонов этой полосы дает величину энергии Ферми для этого металла. В табл. 4.1 приведены значения энергии Ферми и температуры вырождения электронного газа для некоторых металлов.

Таблица 4.1

Металл	E_Φ , эв	T_Φ , °K	Металл	E_Φ , эв	T_Φ , °K
Cs	1,53	18000	Ag	5,5	64000
K	2,14	24000	Al	11,9	138000
Na	3,12	37000	Be	14,6	169000
Li	4,72	55000			

Полученные представления о распределении электронов проводимости в металлах позволяют объяснить поведение их при изменении температуры. Так как уже при абсолютном нуле в энергетической зоне металла заняты все уровни вплоть до уровня с энергией несколько электронвольт, а энергия тепловых колебаний кристаллической решетки составляет величину несколько сотых долей электронвольта, то при повышении температуры металла только незначительная часть электронов может, получив дополнительную энергию от тепловых колебаний решетки, перейти на более высокие энергетические уровни. Это могут сделать электроны, расположенные на уровнях, отстоящих от ближайших свободных уровней на величину kT , т. е. электроны с энергиями, меньшими энергии E_F на величину порядка kT . Таким образом, влияние температуры на распределение электронов в металле сведется к изменению энергии электронов, расположенных на энергетических уровнях вблизи

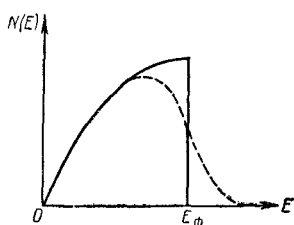


Рис. 4.3

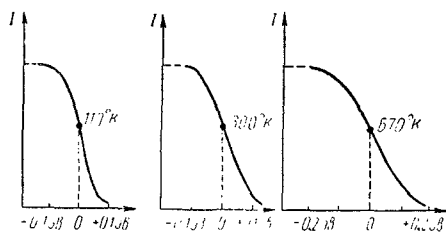


Рис. 4.4

уровня Ферми. На рис. 4.3 графически изображено распределение электронов по энергиям при абсолютном нуле (сплошная линия) и при температуре $T > 0^\circ \text{K}$ (пунктирная линия). Изменение распределения электронов вблизи уровня Ферми можно наблюдать с помощью рентгеновских спектров. На рис. 4.4 изображено расширение края спектральной полосы магния при повышении температуры. Положение уровня Ферми на рисунке соответствует середине каждой из этих кривых. Из рис. 4.4 видно, что при повышении температуры в металле часть электронов, получив энергию от тепловых колебаний решетки, перешла с уровней, расположенных ниже уровня Ферми, на уровни выше его, что повлекло за собой излучение фотонов с энергиями, большими максимальной энергии фотонов при более низких температурах.

Мы видим, что свойства электронного газа в металле принципиально отличаются от свойств классического идеального газа. Электронный газ в металле называют вырожденным газом. Основным признаком вырождения газа является независимость энергии его частиц от температуры. Электронный газ в металле остается вырожденным до тех пор, пока любой из электронов не сможет обмениваться энергией с кристаллической решеткой, а это в свою очередь возможно

лишь тогда, когда средняя энергия тепловых колебаний решетки kT станет не меньше энергии Ферми $E_{\text{ф}}$, т. е.

$$kT \geq E_{\text{ф}}.$$

Температура

$$T_{\text{ф}} = \frac{E_{\text{ф}}}{k}, \quad (4.19)$$

ниже которой газ переходит из невырожденного состояния в вырожденное, называется температурой вырождения или фермиевской температурой. В табл. 4.1 приведены значения фермиевской температуры для ряда металлов. Из данных этой таблицы видно, что электронный газ в металлах при всех практически возможных температурах находится в вырожденном состоянии.

При строгом рассмотрении можно показать, что энергия Ферми и средняя энергия электронов в металле с ростом температуры изменяются. В частности, энергия Ферми с повышением температуры уменьшается, а средняя энергия электронов возрастает. Но эти изменения при обычных температурах настолько невелики, что в дальнейшем мы их учитывать не будем. (При повышении температуры серебра от 0 до 1000°К энергия Ферми в нем уменьшится на 0,2%.) Уменьшение энергии Ферми при повышении температуры можно объяснить тем, что при температуре $T > 0^{\circ}\text{К}$ часть электронов, расположенных на энергетических уровнях, ниже уровня Ферми, перешла на более высокие уровни, оставив прежние уровни вакантными. Вакантные уровни могут быть заполнены электронами с нижележащих уровней и т. д. В результате при повышении температуры энергетический уровень, вероятность заполнения которого равна половине (уровень Ферми), опускается.

§ 4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Развитая на основе квантовой теории электронная теория металлов позволяет правильно вычислить теплоемкость металлов. В предыдущем параграфе отмечалось, что при изменении температуры число электронов, изменяющих свою энергию, весьма незначительно. Изменение температуры изменяет энергию только тех электронов, которые расположены на уровнях, отстоящих от уровня Ферми на несколько kT . Благодаря этому большинство электронов не будет вносить вклад в теплоемкость, поскольку их энергия остается постоянной.

Можно приближенно оценить величину электронной теплоемкости. Пусть при повышении температуры увеличат свою энергию электроны с энергиями от $E_{\text{ф}} - kT$ до $E_{\text{ф}} + kT$. Доля этих электронов от общего числа электронов проводимости составит $\frac{2kT}{E_{\text{ф}}}$. Если бы в теплоемкость вносили вклад все электроны проводимости,

то она была бы равна $\frac{3}{2} R_0$ (для одновалентного металла). Принимая во внимание, что только $\frac{2kT}{E_\Phi}$ часть электронов вносит вклад в теплоемкость, запишем для электронной теплоемкости

$$C_{\mu\varepsilon} = \frac{3}{2} R_0 \frac{2kT}{E_\Phi} = 3R_0 \frac{kT}{E_\Phi}. \quad (4.20)$$

Принимая во внимание формулу (4.19), перепишем выражение (4.20) так:

$$C_{\mu\varepsilon} = 3R_0 \frac{T}{T_\Phi}. \quad (4.21)$$

Если на каждый атом металла приходится не один, а z свободных электронов, то для электронной теплоемкости получим выражение

$$C_{\mu\varepsilon} = 3zR_0 \frac{T}{T_\Phi}. \quad (4.22)$$

Более точный расчет дает формула

$$C_{\mu\varepsilon} = \frac{\pi^2}{2} zR_0 \frac{T}{T_\Phi}. \quad (4.23)$$

Нетрудно подсчитать, что при температурах выше дебаевской электронная теплоемкость составляет небольшую часть полной теплоемкости кристалла

$$\frac{C_{\mu\varepsilon}}{C_\mu} \approx \frac{\pi^2}{6} z \frac{T}{T_\Phi}. \quad (4.24)$$

Вклад электронов в теплоемкость металлов становится заметным при очень низких температурах ($T < \frac{\Theta}{50}$), где теплоемкость кристаллической решетки, пропорциональная T^3 , становится даже меньше электронной теплоемкости, пропорциональной T .

§ 5. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Опыт показывает, что теплопроводность металлов, как правило значительно больше теплопроводности диэлектриков. Это объясняется тем, что в металлах перенос тепла осуществляется главным образом свободными электронами. Механизм электронной теплопроводности можно считать аналогичным механизму фононной теплопроводности, если учесть, что в теплообмене участвуют не все электроны проводимости, а только часть их, как это указывалось в предыдущем параграфе.

В гл. 2 для коэффициента теплопроводности кристаллической решетки была дана формула

$$\lambda_{\text{кр}} = \frac{1}{3} C_{\text{вф}} u_{\text{ф}} \bar{l}_{\text{ф}}.$$

По аналогии для коэффициента теплопроводности электронного газа можно записать

$$\lambda_{\text{э}} = \frac{1}{3} C_{\text{вэ}} u_{\text{э}} \bar{l}_{\text{э}}. \quad (4.25)$$

В этом выражении $C_{\text{вэ}}$ есть теплоемкость единицы объема электронного газа и может быть выражена через атомную теплоемкость $C_{\text{мэ}}$ этого газа

$$C_{\text{вэ}} = \frac{C_{\text{мэ}} n}{z N_{\text{А}}}, \quad (4.26)$$

где n — концентрация свободных электронов в металле, z — число свободных электронов на один атом металла, $N_{\text{А}}$ — число Авогадро.

Так как в обмене энергией с кристаллической решеткой, а следовательно, в переносе тепла, участвуют только электроны, обладающие энергиями, отличающимися от энергии Ферми на несколько kT , то в выражение (4.25) входит скорость этих электронов. Она может быть получена из равенства

$$\frac{m^* u_{\text{эф}}^2}{2} = kT_{\text{Ф}}, \quad (4.27)$$

где $u_{\text{эф}}$ — скорость электрона с энергией, близкой к энергии Ферми.

Принимая во внимание выражения (4.26), (4.23) и (4.27), запишем для коэффициента электронной теплопроводности окончательно

$$\lambda_{\text{э}} = \frac{\pi^2 n k^2 \bar{l}_{\text{э}} T}{3 m^* u_{\text{эф}}}. \quad (4.28)$$

Сравним теперь величины коэффициентов электронной и решеточной теплопроводностей. Поделив выражение (4.25) на выражение (2.6) — (см. стр. 75), получим

$$\frac{\lambda_{\text{э}}}{\lambda_{\text{кр}}} = \frac{C_{\text{вэ}} u_{\text{эф}} \bar{l}_{\text{э}}}{C_{\text{вф}} u_{\text{ф}} \bar{l}_{\text{ф}}}. \quad (4.29)$$

Для чистых металлов (по порядку величины) $\frac{C_{\text{вэ}}}{C_{\text{вкр}}} \approx 10^{-2}$, $\frac{u_{\text{эф}}}{u_{\text{ф}}} \approx 10^3$ и $\frac{\bar{l}_{\text{э}}}{\bar{l}_{\text{ф}}} \approx 10$, поэтому для них $\frac{\lambda_{\text{э}}}{\lambda_{\text{кр}}} \approx 10 \div 100$, т. е. электронная теплопроводность на 1—2 порядка больше решеточной. В неупорядоченных сплавах $l_{\text{э}}$ и $\bar{l}_{\text{ф}}$ определяются главным

образом структурными неоднородностями кристаллической решетки и в них электронная теплопроводность может быть по порядку величины равна решеточной.

§ 6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Электрическое сопротивление проводника в квантовой теории так же, как в классической теории, объясняется взаимодействием электронов проводимости с кристаллической решеткой. В создании электрического тока в металле участвуют все электроны проводимости и это не противоречит принципу Паули. Вакантные состояния при действии внешнего электрического поля создаются сразу для всех электронов проводимости, так как каждый электрон, переходя в вакантное состояние, оставленное другим электроном, оставляет после себя тоже вакантное состояние, которое замещается третьим электроном, оставляющим в свою очередь вакансию и т. д.

Расчет величины удельной электропроводности металла в квантовой теории приводит к тому же выражению, что и в классической,

$$\gamma = \frac{q_e^2 n \bar{l}}{m^* u_0}. \quad (4.30)$$

Однако для величины \bar{l} квантовая теория дает значения, существенно отличающиеся от классических. Волновой характер движения электрона в кристалле приводит к выводу о том, что в идеальном кристалле при отсутствии тепловых колебаний электронная волна распространялась бы без рассеяния, т. е. длина свободного пробега электрона была бы ограничена только размерами кристалла.

В реальных кристаллах рассеяние электронов происходит на дефектах кристаллической решетки, которые можно условно разбить на две группы: примеси и тепловые колебания решетки. В чистых металлах длина свободного пробега электронов ограничена прежде всего тепловыми колебаниями и потому она уменьшается с увеличением температуры. В металлах с большим количеством примесей и в неупорядоченных сплавах длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации примесей $n_{\text{пр}} (\bar{l}_{\text{пр}} \sim n_{\text{пр}}^{-1})$ и слабо зависит от температуры. Сопротивление чистых металлов всегда меньше, чем сопротивление их неупорядоченных сплавов. Как правило, температурный коэффициент сопротивления неупорядоченных сплавов меньше, чем у чистых металлов (табл. 4.2). Объясняется это тем, что структурные нарушения кристаллической решетки в сплаве преобладают над тепловыми нарушениями. В общем случае приходится учитывать обе группы дефектов, ограничивающих длину свободного пробега электрона.

В формулу проводимости металла (4.30), помимо средней длины свободного пробега электронов \bar{l}_0 , входят концентрация n и скорость их хаотического движения u_0 . По порядку эти величины n

Таблица 4.2

Металл или сплав	$\rho \cdot 10^8$ ом·м	$\alpha \cdot 10^4$ град ⁻¹
Медь	1,59	42,8
Никель	6,8	62
Цинк	6,1	37
Латунь	6,9	10
(70% Cu + 30% Zn)		
Константан	49,0	0,4
(60% Cu + 40% Ni)		
Нейзильбер	34,4	2,5
(63% Cu + 22% Zn + 15% Ni)		

и α , для различных металлов одинаковы и не изменяются при изменении температуры, поэтому они существенно не влияют на температурную зависимость проводимости различных металлов.

В квантовой теории для закона Видемана—Франца получается выражение, отличающееся от классического только численным коэффициентом. Найдем отношение величины λ_3 к величине γ (см. формулы (4.28) и (4.30)):

$$\frac{\lambda_3}{\gamma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{q_e} \right)^2 T. \quad (4.31)$$

Опыт показывает, что закон (4.31) хорошо выполняется при температурах выше температуры Дебая.

§ 7. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

В 1911 г. голландский физик Камерлинг-Оннес, измеряя электрическое сопротивление ртути при очень низких температурах, обнаружил, что при температуре 4,2° К сопротивление ртути исчезает. На рис. 4.5 изображена зависимость сопротивления ртути от температуры, полученная Камерлинг-Оннесом. В дальнейшем было установлено, что и у других металлов и сплавов электрическое сопротивление при достаточном охлаждении становится равным нулю. Такое состояние проводника, при котором его электрическое сопротивление равно нулю, называется сверхпроводимостью, а вещества в таком состоянии — сверхпроводниками. Различают сверхпроводники первого и второго рода.

Сверхпроводниками первого рода являются чистые металлы, всего их насчитывается более 20. Среди них нет металлов, которые при комнатной температуре являются хорошими проводниками (серебро, медь, золото), а, наоборот, сверхпроводниками являются металлы, обладающие сравнительно плохой проводимостью при комнатной температуре (ртуть, свинец, титан и др.).

Сверхпроводниками второго рода являются химические соединения и сплавы, причем не обязательно это должны быть соединения

или сплавы металлов, в чистом виде являющиеся сверхпроводниками первого рода. Например, соединения MoN , WC , CuS являются сверхпроводниками второго рода, хотя Mo , W , Cu и тем более N , C и S не являются сверхпроводниками. Число сверхпроводников второго рода составляет несколько сотен и продолжает увеличиваться.

Переход вещества в сверхпроводящее состояние происходит в очень узком температурном интервале (сотые доли градуса) и поэтому считают, что переход осуществляется при определенной температуре T_k , называемой критической температурой перехода вещества в сверхпроводящее состояние. В табл. 4.3 даны критические температуры для некоторых

сверхпроводников первого и второго рода. Максимальной критической температурой для сверхпроводников первого рода является $11,20^\circ \text{K}$, а для сверхпроводников второго рода 18°K .

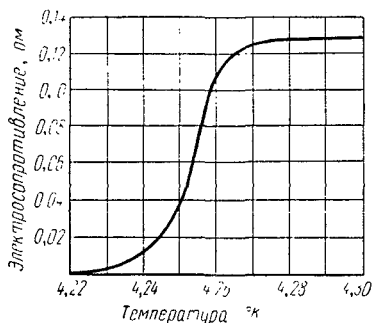


Рис. 4 5

Таблица 4.3

Сверхпроводники 1-го рода	$T_k, ^\circ\text{K}$	Сверхпроводники 2-го рода	$T_k, ^\circ\text{K}$
Ti	0,37	CuS	1,6
Zn	0,79	PbTi	3,8
Al	1,14	Mo_2N	5
Tl	2,38	NbB	6
Sn (белое)	3,73	MoNe	8—12
Hg	4,15	NbTi	9,3
La	4,71	NbZr	10,5
V	5,1	V_2Ga	14,5—16,5
Pb	7,22	V_3Si	16,9—17,1
Tc	11,2	NbSn	18

Внешнее магнитное поле совершенно не проникает внутрь сверхпроводника первого рода. Он является идеальным диамагнетиком. Но если напряженность внешнего магнитного поля достигнет некоторой величины H_k , называемой критической напряженностью, то сверхпроводник скачком перейдет в нормальное состояние и поле пронизает весь его объем. В сверхпроводник второго рода магнитное поле начинает проникать постепенно в виде «струй», как только напряженность его станет больше нижней критической напряженности. Эти «струи» при увеличении напряженности внешнего магнитного поля сближаются, среднее значение напряженности

увеличивается и сверхпроводник постепенно переходит в нормальное состояние. Величина напряженности магнитного поля, при которой сверхпроводник второго рода полностью переходит в нормальное состояние, называется верхней критической напряженностью. При этом сверхпроводник сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхней критической напряженности. Критическая напряженность для сверхпроводников первого рода составляет величину порядка 10^5 а/м (несколько тысяч эрстед), для сверхпроводников второго рода верхняя критическая напряженность достигает величины порядка 10^7 а/м (сотни тысяч эрстед).

В сверхпроводниках электрический ток течет в тонком ($\sim 10^{-5}$ см) поверхностном слое, но, несмотря на это, допустимая плотность тока в них достигает величины 10^4 а/мм², т. е. на несколько порядков выше, чем в нормальном состоянии. Величина допустимой плотности тока ограничена тем, что ток может разрушить сверхпроводящее состояние, если сила его превысит некоторое критическое для данного сверхпроводника значение I_k . Если ток в сверхпроводнике первого рода превысит критический, то сопротивление его становится конечным, и ток начинает идти по всему сечению проводника. В сверхпроводники второго рода ток проникает постепенно, как только сила его станет больше нижнего критического значения, но сопротивление сверхпроводника остается нулевым до тех пор, пока ток не превысит верхнего критического значения. Величина критического тока в сверхпроводниках первого рода пропорциональна величине критической напряженности H_k , а в сверхпроводниках второго рода эта зависимость не выполняется.

Деление веществ по их сверхпроводящим свойствам не является абсолютным. Любой сверхпроводник первого рода можно превратить в сверхпроводник второго рода, если создать в нем достаточную концентрацию дефектов кристаллической решетки. Например, у чистого олова $T_k = 3,7^\circ$ К, а если вызвать в олове резко неоднородную механическую деформацию, то критическая температура возрастает до 9° К, а величина критической напряженности увеличивается в 70 раз. Введение в чистый металл посторонних атомов, пустых узлов, атомов в междоузлиях и других дефектов с концентрацией в несколько процентов тоже превращает сверхпроводник первого рода в сверхпроводник второго рода.

Критическая температура сверхпроводника T_k зависит от изотопного его состава: при изменении изотопного состава сверхпроводника его критическая температура изменяется обратно пропорционально корню квадратному из среднего массового числа. Но также изменяется в зависимости от изотопного состава и температура Дебая Θ , поэтому между температурами T_k и Θ для сверхпроводников разного изотопного состава существует зависимость

$$\frac{T_k}{\Theta} = \text{const}, \quad (4.32)$$

которая прямо говорит о том, что сверхпроводимость связана со взаимодействием сверхпроводящих электронов с колебаниями кристаллической решетки.

Теплопроводность вещества при переходе его в сверхпроводящее состояние заметно уменьшается. Это можно объяснить тем, что электроны проводимости при этом переходят в особое состояние, в котором они перестают участвовать в теплопроводности.

Теория, которая полностью объясняла все опытные данные, полученные при изучении сверхпроводящего состояния, была завершена к 1957 г. советским ученым Боголюбовым и американскими учеными Бардиным, Купером и Шриффером. Не имея возможности здесь излагать эту теорию, мы ограничимся только рассмотрением основных положений теории, позволяющих объяснить механизм процессов в металле, приводящих к сверхпроводимости.

Сопротивление проводника в нормальном состоянии обусловлено тем, что направленное движение электронов проводимости, вызванное внешним электрическим полем, быстро затухает после прекращения действия поля вследствие рассеяния отдельных электронов на колебаниях решетки и ее дефектах. В сверхпроводнике направленное движение электронов продолжается и в отсутствие внешнего электрического поля. Объясняется это тем, что в металле при определенных условиях образуются пары электронов, между которыми существуют силы взаимного притяжения. Эти связанные электроны имеют противоположные импульсы и спины. Энергия связи электронов в паре равна 2ω и пара может быть разрушена, если она получит квант энергии величиной

$$h\nu \geq 2\omega. \quad (4.33)$$

При разрушении пары образуются два отдельных электрона, каждый из них переходит на энергетический уровень, отстоящий от начального на ω . Следовательно, в энергетическом спектре электронов проводимости в металле имеется энергетический зазор или щель шириной ω .

В образовании связанных электронных пар участвует кристаллическая решетка металла. Взаимодействие электронов с решеткой, приводящее к образованию таких пар, описывается следующей схемой. Один электрон, взаимодействуя с кристаллической решеткой, переводит ее в возбужденное состояние и изменяет свой импульс. Второй электрон, также взаимодействуя с решеткой, переводит ее обратно в нормальное состояние и тоже изменяет свой импульс. В результате состояние решетки не изменяется, а между электронами, обменявшимися, по сути дела, фононом, возникает сила взаимного притяжения.

Из-за слабости силы взаимного притяжения среднее расстояние между электронами в паре оказывается равным нескольким тысячам межатомных расстояний в металле. Электроны каждой пары движутся в области, содержащей в то же время множество других пар.

Все эти пары не могут изменять свои состояния независимо друг от друга, иначе это привело бы к нарушению принципа Паули. Поэтому электронные пары движутся согласованно, электронные волны, описывающие их движение, имеют одинаковые длины и фазы.

В сверхпроводниках первого рода для всех сверхпроводящих электронов ширина энергетической щели одинакова и поэтому они либо все находятся в сверхпроводящем состоянии (связаны в пары), либо все одновременно переходят в нормальные состояния. В сверхпроводниках второго рода может существовать несколько групп сверхпроводящих электронов. Ширина энергетической щели у этих групп может лежать в интервале от нуля до некоторой максимальной для данного сверхпроводника величины.

Разрушение сверхпроводимости (переход отдельных групп электронов в нормальное состояние) в сверхпроводнике второго рода происходит постепенно, однако нулевое сопротивление он сохраняет до тех пор, пока в нем существует хотя бы одна группа сверхпроводящих электронов.

Рассмотренный механизм сверхпроводимости объясняет наблюдаемые на опыте свойства сверхпроводника. Отсутствие сопротивления в сверхпроводнике объясняется тем, что движение всех электронных пар в металле можно описать, как распространение одной (суммарной) электронной волны, которая не рассеивается решеткой потому, что решетка участвует сама в образовании этой волны, т. е. тепловые волны решетки согласованы с электронной волной.

Вытеснение магнитного поля связано с экранирующим действием тока сверхпроводящих электронов в тонком поверхностном слое сверхпроводника. Разрушение сверхпроводящего состояния магнитным полем можно объяснить разрушением сверхпроводящих пар. Электрон в магнитном поле приобретает дополнительную энергию Δe , равную произведению магнитного момента электрона p_B на напряженность внешнего магнитного поля H ($\Delta e = p_B H$).

Если только эта энергия Δe окажется больше ширины энергетической щели ω ($\Delta e \geq \omega$), электронные пары, перейдут на уровни, соответствующие их нормальному состоянию, т. е. пары разрушатся. В сверхпроводниках первого рода, где все электронные пары имеют одинаковую энергию связи, пары разрушаются сразу, как только напряженность внешнего магнитного поля превысит критическую ($H \geq H_k$). В сверхпроводниках второго рода пары разрушаются постепенно по группам. Наличие различных групп сверхпроводящих электронов в этих сверхпроводниках связано с тем, что они образуются в результате взаимодействия электронов с различного рода дефектами решетки и с самой решеткой.

На границе двух сверхпроводников, разделенных тонкой диэлектрической пленкой (например, окисной) наблюдается интересное явление. Если толщина диэлектрической пленки составляет несколько межатомных расстояний, то электронные пары проникают

через нее благодаря туннельному эффекту и пленка оказывается сверхпроводящей. Но критический ток в пласике очень мал и сверхпроводимость в ней можно разрушить, пропуская через сверхпроводники ток, больший критического для диэлектрической пленки, но меньший критического для металлических сверхпроводников. В диэлектрике при прохождении электрического тока по цепи возникает разность потенциалов. При этом ток через контакт становится переменным и сопровождается электромагнитным излучением, частота ν которого находится из равенства

$$h\nu = 2q_e U, \quad (4.34)$$

где U — разность потенциалов в диэлектрике. Объясняется это явление тем, что электронные пары проходят через тонкий слой диэлектрика, не распадаясь. В электрическом поле, существующем в диэлектрике, пара приобретает энергию $2q_e U$, а входя снова в сверхпроводник, она излучает эту энергию в виде фотона электромагнитного излучения с энергией $h\nu$. Это явление может быть использовано для генерации электромагнитных колебаний очень высокой частоты (при $U = 0,1$ мв $\nu \approx 5 \cdot 10^{10}$ гц).

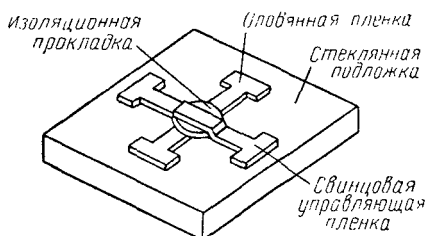


Рис. 4.6

В теории сверхпроводимости было указано, что критическая температура для известных в настоящее время веществ не может быть выше 20° К. Однако рассмотренный ранее механизм образования сверхпроводящих электронных пар дает возможность предполагать, что более высокие критические температуры могут быть получены в искусственно созданных веществах с заданной структурой.

Несмотря на очень низкие температуры, при которых существуют сверхпроводники, они все шире применяются на практике. Укажем на некоторые примеры их применения.

Нарушение сверхпроводимости материала внешним магнитным полем ($H > H_k$) используется в конструкции прибора, который называется криотроном. На рис. 4.6 изображено схематически устройство пленочного криотрона. Работая при температуре несколько ниже критической температуры, оловянная пленка остается сверхпроводящей до тех пор, пока магнитное поле, создаваемое током, пропущенным через свинцовую пленку, не превысит критического для оловянной пленки значения. Постоянная времени такого криотрона — $5 \cdot 10^{-9}$ сек. Криотрон миниатюрен и изготавливается печатным методом.

Используются сверхпроводники и для изготовления сверхчувствительных измерительных приборов. Если сверхпроводящую пленку

охладить только до критической температуры, то достаточно мощности порядка 10^{-12} вт, чтобы перевести ее в нормальное состояние. Резкий скачок сопротивления при этом легко зарегистрировать.

Наиболее широкое применение сверхпроводники получают, очевидно, там, где нужны очень сильные магнитные поля. Это прежде всего МГД-генераторы и МГД-двигатели, в которых расходуется очень много энергии для создания сильных магнитных полей. Сильные магнитные поля могут быть использованы и для защиты космического корабля от ионизирующего излучения и для торможения его при входе в плотные слои атмосферы. Торможение возникает в результате взаимодействия магнитного поля, движущегося вместе с кораблем, с ионизированным газом, возникающим в результате трения обшивки корабля о воздух.

Сверхпроводящие соленоиды могут создавать очень сильные поля, которые позволят в значительной степени уменьшить габариты и потребление энергии в синхрофазотронах и других ускорителях элементарных частиц. То же можно сказать и по поводу магнитных сосудов для хранения плазмы. Сверхпроводящий соленоид можно использовать в качестве накопителя энергии для получения очень мощных энергетических импульсов. Магнитное поле с напряженностью $H = 10^7$ а/м имеет объемную плотность энергии $62,5$ Мдж/м³. в то время как в батареях конденсаторов можно накапливать энергию с объемной плотностью $0,3$ Мдж/м³.

§ 8. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Свойства металлов, которые мы рассматривали до сих пор, определялись состоянием электронов внутри металла, где существует периодическое поле кристаллической решетки. Граница между металлом и другой средой (вакуум, газ, жидкость, твердое тело) нарушает периодичность поля решетки, поэтому на границе металла будет изменяться состояние электронов. Как следствие этого, пограничные слои металла должны обладать свойствами, отличными от объемных свойств. Мы рассмотрим здесь контактные явления, возникающие только на границе двух различных металлов.

Электроны проводимости, движущиеся свободно по всему объему металла, не могут свободно покинуть кусок металла, он для них является потенциальной ямой (рис. 4.7, справа). Для того чтобы выйти из металла в окружающий его вакуум, электрон должен совершить работу, которая называется работой выхода электрона. Так как электроны проводимости имеют в металле различные энергии, работа выхода для каждого из них вообще говоря различна. Выйти из металла легче всего электронам, обладающим энергией, близкой к энергии Ферми, поэтому наиболее вероятно, что именно эти электроны прежде всего покидают металл. За работу выхода электрона A_{ν} для данного металла принимается работа, которую

нужно совершить, чтобы удалить в вакуум электрон, обладающий в металле энергией, равной энергии Ферми. Величина работы выхода в различных металлах различна и колеблется в пределах нескольких электронвольт. Она очень сильно зависит от состояния поверхности металла, от природы адсорбированных на поверхности атомов и молекул.

Электрон может совершить работу выхода за счет различных источников энергии. Электроны могут вылетать из металла под действием электромагнитного излучения (внешний фотоэффект), при бомбардировке металла быстрыми электронами (вторичная электронная эмиссия) и другими элементарными частицами. Электроны могут получить достаточную для совершения работы выхода энергию от кристаллической решетки металла. При достаточно

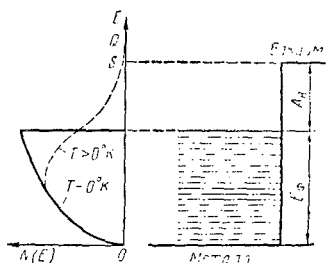


Рис. 4.7

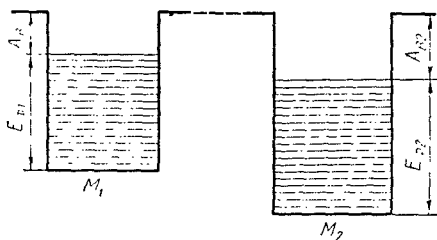


Рис. 4.8

высокой температуре кривая распределения электронов по энергиям (на рис. 4.7, слева) «расплывается», в металле появляются электроны, энергия которых достаточна для совершения работы выхода (участок SQ кривой распределения).

Рассмотрим металлы M_1 и M_2 с различными работами выхода электронов (A_{B1} и A_{B2}) и различными энергиями Ферми (E_{F1} и E_{F2}). Если эти металлы находятся в вакууме на некотором расстоянии друг от друга (рис. 4.8) и не заряжены, то между ними нет электрического поля. Если электрон из металла M_2 как-то перейдет в металл M_1 , то при этом выделится энергия, равная разности работ выхода ($A_{B1} - A_{B2}$), т. е. такой переход может осуществиться самопроизвольно. Если сблизить металлы M_1 и M_2 так, чтобы электроны могли свободно переходить из одного в другой, то через контакт устремятся потоки электронов из M_1 в M_2 и обратно из M_2 в M_1 . Кинетическая энергия электронов, находящихся на уровнях Ферми в различных металлах, различна ($E_{F2} > E_{F1}$). Поэтому в контакте возникает более интенсивный переход электронов из металла с большим значением энергии E_F в металл с меньшим значением E_F , в результате которого последний будет заряжаться отрицательно. и между металлами возникнет разность потенциалов, препятствующая дальнейшему преимущественному переходу электронов. Рав-

новесие наступит тогда, когда работа электрона по преодолению сил возникшего поля станет равной разности энергий электронов, идущих через контакт:

$$q_e U_k = E_{\phi 1} - E_{\phi 2}.$$

Возникшая при этом разность потенциалов между металлами, равная

$$U_k = \frac{E_{\phi 1} - E_{\phi 2}}{q_e} \quad (4.35)$$

называется контактной разностью потенциалов.

Так как скорости хаотического движения электронов очень велики, равновесие устанавливается за время $\sim 10^{-16}$ сек. В условиях установившегося равновесия уровень Ферми в обоих металлах должен быть одинаков, энергетические уровни в металле, зарядившемся отрицательно, поднимутся, а в металле, зарядившемся положительно, опустятся (рис. 4.9).

Так как и работа выхода электрона, и энергия Ферми в металлах имеют величину порядка электронвольт, то контактная разность потенциалов между двумя металлами может составить величину от десятых долей до нескольких вольт.

На опыте Вольт установил, что в замкнутой цепи, состоящей из разнородных проводников при одной и той же температуре всех проводников, контактные разности потенциалов электродвижущей силы не создают. Доказательство этого закона Вольта можно получить, используя выражение (4.35), а также из общих термодинамических соображений.

Вычислим (по порядку величины) избыточный объемный заряд, создающий контактное электрическое поле. Можно считать, что это поле охватывает в том и другом металле по одному атомному слою, т. е. ширина его $d \approx 10 \text{ \AA}$. Если контакт между металлами плоский, то возникший на границе двойной электрический слой образует плоский конденсатор с емкостью на единицу площади, равной

$$C' = \frac{\sigma'}{U_k} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}, \quad (4.36)$$

где σ — поверхностная плотность избыточного заряда, создающего контактное поле, U_k — контактная разность потенциалов, ϵ — ди-

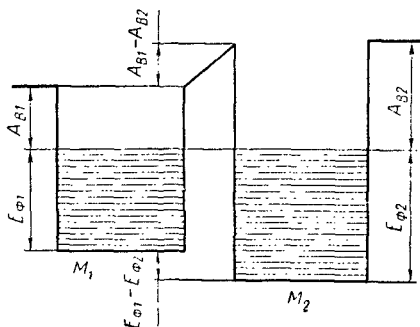


Рис. 4.9

электрическая проницаемость, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, d — толщина контактного слоя.

Из выражения (4.36) найдем

$$\sigma' = \frac{\epsilon \epsilon_0 U_{\kappa}}{d}. \quad (4.37)$$

Приняв $\epsilon = 1$, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{12}$ ф/м, $U_{\kappa} = 1$ в, $d = 10^{-9}$ м, получим $\sigma' = 8,85 \cdot 10^{-3}$ к/м², что эквивалентно $\sim 5,5 \cdot 10^{16}$ электронов на каждый квадратный метр контакта. Если считать, что концентрация свободных электронов в металле равна $\sim 10^{28}$ м⁻³, то в одноатомном слое толщиной 5А их насчитывается $\sim 5 \cdot 10^{18}$ м⁻². Следовательно, поверхностная плотность избыточных (или недостающих) электронов, создающих контактное поле, составляет всего несколько процентов от плотности основных электронов проводимости в металле.

Двойной электрический слой, существующий в области контакта двух металлов, очень тонок и не влияет на прохождение электрического тока через контакт.

Объясним, используя рассмотренные ранее представления, явления Зеебека и Пельтье. Если в замкнутой цепи из разнородных проводников температура в различных участках цепи неодинакова, то в цепи возникает термоэлектродвижущая сила (явление Зеебека). Термо-э. д. с. складывается из двух составляющих. Первая из них обусловлена зависимостью контактной разности потенциалов от температуры. Вследствие того, что кинетическая энергия электронов на уровне Ферми, хотя и очень медленно, но изменяется с температурой, числитель ($E_{\phi 1} - E_{\phi 2}$) выражения (4.35) тоже изменяется с температурой. Результатом этого и является зависимость контактной разности потенциалов от температуры.

Возникновение второй составляющей термо-э. д. с. объясняется следующим образом. Если на концах проводника температуры различны, то средняя энергия электронов на горячем конце, хотя и немного, но больше, чем на холодном. «Горячие» электроны диффундируют к холодному концу проводника. Переходу электронов в направлении холодного конца проводника способствует поток фононов, распространяющийся в том же направлении и увлекающий за собой электроны в этом направлении. Электроны, двигающиеся в противоположном направлении, сильно рассеиваются потоком фононов. В результате этого в проводнике возникает электрическое поле и между его концами устанавливается разность потенциалов. Поскольку концентрация электронов, способных обмениваться энергией с кристаллической решеткой, различна у различных металлов, то и разность потенциалов на их концах, имеющих одинаковую разность температур, различна. Обе составляющие термо-э. д. с. определяются концентрациями электронов, расположенных в металлах на энергетических уровнях, близких к уровню Ферми, отстоя-

щих от него на kT , поэтому величина термо-э. д. с. для них невелика ($10^{-6} \div 10^{-5}$ в/град).

В металлах наряду с электронами проводимости могут быть и дырки. В этом случае от горячего конца проводника к холодному диффундируют одновременно и электроны, и дырки, и может оказаться, что разности потенциалов между концами проводника не возникнет, т. е. вторая составляющая термо-э. д. с. равна нулю. Таким металлом, в частности, является свинец, поэтому величину термо-э. д. с. для других металлов обычно определяют по отношению к свинцу.

Если через контакт двух металлов пропускать электрический ток, то в месте контакта в зависимости от направления тока выделяется или поглощается теплота, называемая теплотой Пельтье. Объяснить это явление можно тем, что средняя кинетическая энергия свободных электронов в разных металлах различна и поэтому, если внешнее электрическое поле способствует переходу через контакт электронов с большей энергией, то эти электроны, перейдя в металл, в котором энергия электронов меньше, выравнивают энергию с «местными» электронами, передавая избыток своей энергии кристаллической решетке. При обратном направлении поля через контакт переходят электроны с меньшей энергией и поэтому они для выравнивания энергии с «местными» электронами отбирают недостающую энергию от решетки. В первом случае в проводнике выделяется тепло сверх джоулева, во втором тепло поглощается, проводник охлаждается. Для того чтобы электрон, перешедший контакт, выровнял свою энергию с «местными» электронами, достаточно нескольких соударений его с решеткой и поэтому выделение и поглощение теплоты Пельтье происходит в тонком пограничном слое проводника, практически в месте контакта.

Задачи

1. При какой концентрации свободных электронов в кристалле температура вырождения электронного газа в нем равна 0°C ?

Отв.: $n = 1,86 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$.

2. Вычислить энергию Ферми при $T = 0^\circ \text{K}$ для алюминия. Считать, что на каждый атом алюминия приходится три свободных электрона.

Отв.: 12 эв.

3. Найти разницу энергий (в единицах kT) между электроном, находящимся на уровне Ферми, и электронами, находящимися на уровнях, вероятности заполнения которых равны 0,20 и 0,80.

Отв.: $-1,38 kT$ и $+1,38 kT$.

4. Какова вероятность заполнения электронами в металле энергетического уровня, расположенного на 0,01 эв ниже уровня Ферми, при температуре $+18^\circ \text{C}$?

Отв.: 0,6.

5. Как и во сколько раз изменится вероятность заполнения электронами энергетического уровня в металле, если уровень расположен на 0,01 эв ниже уровня Ферми и температура изменяется от 200 до 300°K ?

Отв.: уменьшится в $\sim 1,14$ раза.

6 Как и во сколько раз изменится вероятность заполнения электроном энергетического уровня в металле, если он распочожен на $0,1 \text{ эВ}$ выше уровня Ферми и температура изменяется от 1000 до 300° К ?

О т в.: уменьшится в $11,4$ раза.

7. Вычислить суммарную кинетическую энергию электронов проводимости в 1 см^3 цезия при 0° К .

О т в.: 1280 Дж .

8. Исходя из функции распределения электронов проводимости по энергиям, получить функцию распределения их в металле по скоростям при температурах $T = 0^\circ \text{ К}$ и T . Изобразить примерный вид графиков этой функции для обеих температур.

9. Показать, что в металле при $T = 0^\circ \text{ К}$: а) средняя арифметическая скорость электронов проводимости $v = 0,75 v_{\text{макс}}$; б) средняя квадратичная скорость их $v_{\text{кв}} = 0,7775 v_{\text{макс}}$.

10. Определить максимальную и среднюю квадратичную скорости свободных электронов кальция при $T = 0^\circ \text{ К}$. Считать, что на каждый атом кальция приходится два свободных электрона.

О т в.: $1,2 \cdot 10^6 \text{ м/сек}$; $0,92 \cdot 10^6 \text{ м/сек}$.

11. Определить, какая часть электронов проводимости в металле при $T = 0^\circ \text{ К}$ имеет кинетическую энергию, большую $0,5 E_{\text{Ф}}$.

О т в.: $0,65$.

12. Половина всех свободных электронов в металле обладает кинетическими энергиями, большими, чем некоторая энергия E . Вычислить величину этой энергии E (в долях энергии Ферми $E_{\text{Ф}}$).

О т в.: $0,63 E_{\text{Ф}}$.

13. Показать на примере металла с простой кубической решеткой, содержащей по одному свободному электрону на атом, что минимальное значение дебройлевской длины волны свободных электронов при $T = 0^\circ \text{ К}$ равно приблизительно двойному расстоянию между соседними атомами решетки.

14. Вычислить относительный вклад электронного газа в общую теплоемкость серебра при комнатной температуре. Считать, что на каждый атом приходится один свободный электрон и что теплоемкость серебра при данной температуре определяется законом Дюлонга и Пти.

О т в.: $0,8\%$.

15. Определить температуру, при которой теплоемкость электронного газа будет равна теплоемкости кристаллической решетки лития. Характеристическая температура лития $\Theta = 404^\circ \text{ К}$, концентрация свободных электронов в нем $n = 4,66 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

О т в.: 5° К .

Глава 5

ПОЛУПРОВОДНИКИ

§ 1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Свое название полупроводники получили благодаря тому, что по величине удельной электропроводности они занимают промежуточное положение между хорошо проводящими электрический ток металлами (проводниками) и практически не проводящими ток диэлектриками (изоляторами). Название это далеко не исчерпывает всего многообразия свойств полупроводников, нашедших за короткое время широкое применение. В настоящее время нет такой отрасли народного хозяйства, такой области науки и техники, где не нашли бы применение полупроводники. Кроме того, изучение свойств полупроводников способствовало во многом расширению и углублению наших знаний о свойствах твердых тел вообще.

Полупроводниковыми свойствами обладает большинство неорганических веществ, а также ряд органических соединений. Все вещества, обладающие полупроводниковыми свойствами, можно разделить на две группы: элементарные полупроводники, в состав которых входят атомы только одного вида, и полупроводниковые соединения, состоящие из атомов двух и более видов.

В группу элементарных полупроводников входят 12 химических элементов, которые образуют компактную группу, расположенную в середине таблицы Д. И. Менделеева (рис. 5.1). Цифры в кружке справа от символа химического элемента обозначают ширину запрещенной зоны в кристалле данного химического элемента. Можно заметить, что ширина запрещенной зоны закономерно изменяется в этой группе: она возрастает в каждом периоде при переходе от элемента к элементу слева направо, она уменьшается в каждой группе при переходе от элемента к элементу сверху вниз. Эта закономерность не является неожиданной, так как полупроводниковые свойства вещества определяются в конечном счете структурой внешних электронных оболочек его атомов.

Вторая группа полупроводниковых веществ очень обширна и включает как неорганические, так и органические соединения. Среди них прежде всего следует отметить двойные соединения элементов третьей и пятой групп периодической системы элементов таких, как, например GaAs, InAs, GaP, GaSb, InSb, AlSb и др. Эти

соединения, которые часто обозначают символом $A^{III}B^V$, по своим свойствам очень похожи на такие элементарные полупроводники, как германий и кремний, первыми получившие широкое практическое применение и поэтому наиболее хорошо изученные. Соединения $A^{III}B^V$ широко применяются в настоящее время для изготовления различных полупроводниковых приборов. Находят практи-

Группы Периоды	II	III	IV	V	VI	VII	
2	4 Be	5 B (1,0)	6 C (5,6)	7 N	8 O		
3		13 Al	14 Si (1,1)	15 P (1,5)	16 S (2,4)	17 Cl	
4		31 Ga	32 Ge (0,7)	33 As (1,15)	34 Se (1,8)	35 Br	
5		49 In	50 Sn (0,08)	51 Sb (0,1)	52 Te (0,35)	53 J (1,35)	54 Xe
6			82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	

Рис. 5.1

ческое применение такие полупроводниковые вещества, как сульфиды, селениды, теллуриды и окислы металлов. Большие перспективы сулит использование полупроводниковых свойств органических соединений. Количество этих соединений очень велико, что позволит выбрать среди них вещества с нужными свойствами. Умение создавать искусственно соединения определенной структуры и свойств позволит получать вещества с наперед заданными свойствами, в том числе и полупроводниковыми.

§ 2. СОБСТВЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В гл. 3 уже отмечалось, что в полупроводниковом кристалле при 0°K электроны заполняют все энергетические уровни валентной зоны, уровни же зоны проводимости свободны. Эти зоны в полупроводнике разделены запрещенной зоной (рис. 5.2), ширина которой ΔE может быть от сотых долей до 2—3 эв. Благодаря этому при

0°K и в отсутствие других внешних воздействий (освещения, облучения радиоактивным и рентгеновским излучением и т. д.) полупроводник не проводит электрического тока. При повышении температуры полупроводника начинаются переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, находясь в которой, электроны участвуют в проводимости. Эти переходы электронов происходят при любых температурах, отличных от абсолютного нуля.

Средняя энергия тепловых колебаний кристаллической решетки равна kT , но благодаря флуктуациям электрон может получить от решетки и большую энергию.

Вероятность того, что при температуре T электрон получит энергию ΔE , пропорциональна $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$. При ширине запрещенной зоны порядка десятых долей электронвольта и более вероятность перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости при температурах, близких к комнатной, очень мала, но с ростом температуры она очень быстро растет.

При переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости в валентной зоне образуется свободная дырка, т. е. такой переход создает одновременно два свободных носителя тока. Наряду с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости, происходит и обратный переход, при котором электрон возвращается на вакантный уровень в валентной зоне, в результате исчезают и свободный электрон, и свободная дырка. Этот процесс называют рекомбинацией свободных носителей заряда в кристалле. Процессы генерации (создания) и рекомбинации (исчезновения) свободных носителей заряда идут одновременно. Количество электронов, возвращающихся в валентную зону из зоны проводимости, пропорционально числу свободных электронов и числу свободных дырок. Так как число свободных дырок в валентной зоне равно числу свободных электронов в зоне проводимости, то интенсивность процесса рекомбинации свободных носителей заряда растет пропорционально квадрату числа свободных электронов. В результате действия двух конкурирующих между собой процессов генерации и рекомбинации свободных носителей, в полупроводнике устанавливается при данной температуре некоторая равновесная концентрация свободных носителей заряда. Удельная проводимость полупроводника в этом случае складывается из электронной и дырочной проводимости и вычисляется по формуле

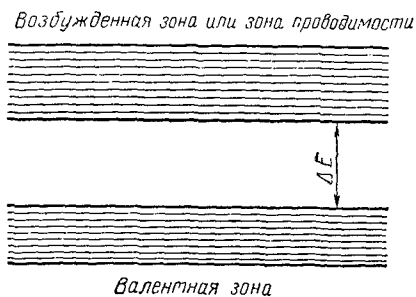


Рис. 5.2

$$\gamma = qen(u_n + u_p), \quad (5.1)$$

где n — концентрация свободных электронов, равная в собственном полупроводнике концентрации свободных дырок, u_n и u_p — соответственно подвижности электронов и дырок.

Свободные носители электрического заряда, которые образуются благодаря переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости полупроводника, называются собственными носителями, а проводимость, обусловленная ими, — собственной проводимостью. И хотя не существует полупроводников, в которых имеются только собственные носители и которые обладают собственной проводимостью, во многих случаях необходимо учитывать наличие собственной проводимости и ту роль, которую играют в полупроводнике собственные носители заряда.

§ 3. ПРИМЕСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В гл. 3 отмечалось, что дефекты в кристалле создают локальные энергетические уровни в запрещенной зоне собственного полупроводника. Рассмотрим на примере кристалла такого типичного полупроводника, как кремний, образование локальных энергетических

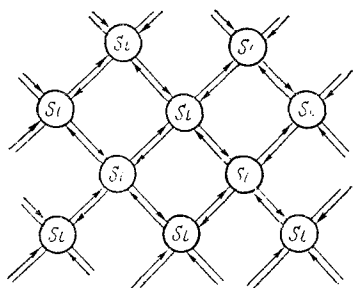


Рис. 5.3

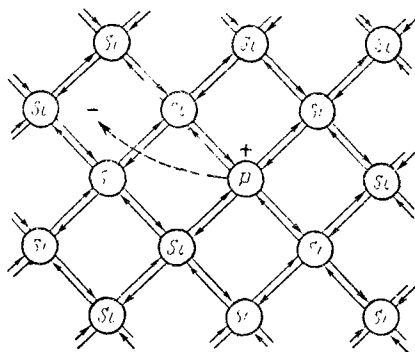


Рис. 5.4

уровней в случае примесных атомов замещения. На рис. 5.3 изображена двухмерная модель кристалла кремния. Каждый атом Si связан ковалентными связями с четырьмя ближайшими соседями.

Валентные электроны прочно связаны с кристаллической решеткой (энергия их связи $\sim 1,1$ эв) и поэтому в нормальном состоянии они не могут участвовать в проводимости кристалла. Если в кристалле атомы кремния будут частично замещены примесными атомами элемента V группы периодической системы (P, As, Sb), имеющими пять валентных электронов, то четыре из них заполняют валентные связи с четырьмя соседними атомами, а пятый окажется «лишним» (рис. 5.4).

Зона проводимости кристалла является для «лишних» электронов примесных атомов областью их ионизации. Ионизационный потенциал для этих электронов уменьшается благодаря диэлектрическим свойствам среды, следовательно, уменьшится энергия, необходимая для перевода электронов локальных уровней примеси в зону проводимости. Примесные энергетические уровни атомов V группы в кристалле кремния располагаются всего на несколько сотых долей электрон-вольта ниже дна зоны проводимости полупроводника (рис. 5.5).

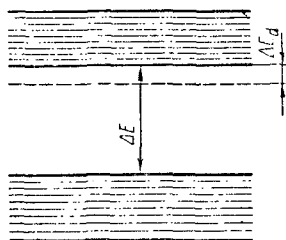


Рис 5.5

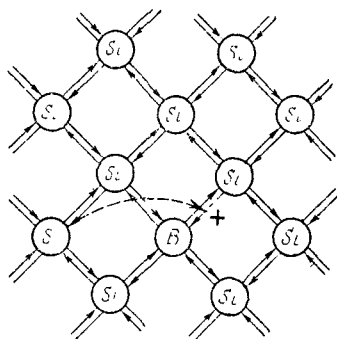


Рис 5.6

Энергия ΔE_d , необходимая для перехода электрона с уровня примеси в зону проводимости, меньше, чем энергия перехода электрона из валентной зоны ΔE . Благодаря этому при невысоких температурах концентрация электронов, поставляемых примесными атомами в зону проводимости, значительно превосходит концентрацию собственных носителей и проводимость полупроводника определяется примесными носителями (примесная проводимость). Атомы примесей, рассмотренные нами, получили название *донорных*, или просто *доноров*.

Если четырехвалентный атом Si заменен атомом элемента III группы периодической системы (например, бора), то трех его валентных электронов не хватает для заполнения валентных связей с соседними атомами, образуется вакантная связь (рис. 5.6), которая может быть заполнена за счет перехода в вакансию электрона из любой соседней заполненной связи. Переход электрона из заполненной связи в вакантную, с энергетической точки зрения, представляет собой переход электрона из заполненной валентной зоны кристалла на локальный уровень примеси (рис. 5.7).

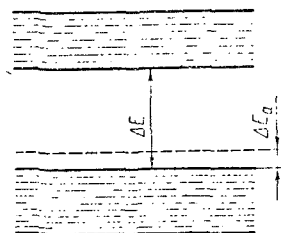


Рис 5.7

Этот переход освобождает один из уровней в верхней части валентной зоны, тем самым создавая в кристалле дырку. Переход

электронов из валентной зоны на уровне примеси требует меньшей энергии, чем переход их в зону проводимости кристалла ($\Delta E_a < \Delta E$). Атомы примеси такого рода называются *акцепторными*, или просто *акцепторами*.

Очевидно, что при наличии в кристалле доноров, кристалл имеет электронную проводимость, так как основной массой носителей заряда в нем будут электроны. При наличии в кристалле акцепторов проводимость кристалла — дырочная.

Те же правила определения знака примесной проводимости, что и для полупроводников — элементов IV группы периодической системы, действуют и для полупроводниковых соединений элементов III и V групп периодической системы (соединений $A^{III}B^V$).

Примесные носители создаются в кристалле полупроводника не только чужеродными атомами, но и собственными атомами в том случае, если они оказываются в междоузлии. Так, переход атома Si в междоузлие вызывает образование двух локальных энергетических уровней: атом в междоузлии действует как донор, а пустой узел — как акцептор.

В полупроводниковых соединениях избыточные по отношению к стехиометрическому составу атомы тех самых элементов, из которых построена основная решетка, занимающие «неправильные» положения, являются либо донорами, либо акцепторами в зависимости от того, какой из атомов соединения оказывается «нарушителем». Так, если полупроводник представляет собой соединение металла и металлоида (окислы, сульфиды и др.), то избыток атомов металла (по отношению к стехиометрическому составу) создает в полупроводнике электронную проводимость, избыток же атомов металлоида — дырочную проводимость.

Если в примесный полупроводник, обладающий электронной проводимостью, ввести акцепторные примеси, то они будут захватывать электроны, уменьшая тем самым концентрацию примесных носителей заряда. То же самое происходит и при введении донорных примесей в примесный полупроводник с дырочной проводимостью. В полупроводниках с донорной примесью удельная проводимость вычисляется по формуле

$$\gamma_n = q_e n u_n, \quad (5.2)$$

а в полупроводниках с акцепторной примесью —

$$\gamma_p = q_e p u_p. \quad (5.3)$$

§ 4. РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКЕ

В нормальном состоянии $T = 0^\circ \text{K}$ в полупроводнике нет свободных носителей заряда: все энергетические уровни в зоне проводимости свободны, а все уровни валентной зоны заняты электронами. Во всех процессах, которые мы будем рассматривать, участвуют

электроны, расположенные на нижних уровнях зоны проводимости, на верхних уровнях валентной зоны и на локальных уровнях примеси, лежащих в запрещенной зоне кристалла.

Вероятности заполнения электроном энергетического уровня определяются известной нам функцией Ферми

$$f_n(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - E_{\Phi}}{kT}} + 1}. \quad (5.4)$$

Вероятность того, что энергетический уровень E не занят электроном, определится в соответствии с формулой (5.4) так:

$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{1}{e^{-\frac{E - E_{\Phi}}{kT}} + 1}. \quad (5.5)$$

Если рассматривать энергетические уровни вблизи потолка валентной зоны, то, как мы уже видели (гл. 3), вакантный уровень здесь эквивалентен свободной дырке и потому $f_p(E)$ в формуле (5.5) следует рассматривать, как вероятность того, что энергетический уровень E занят дыркой.

Так как величина функций $f_n(E)$ и $f_p(E)$ определяются в конечном счете разностью энергий $(E - E_{\Phi})$, то для их вычисления не нужны абсолютные значения E и E_{Φ} , необходимо только, чтобы обе эти величины отсчитывались от одного начала отсчета. В дальнейшем за начало отсчета энергии будем принимать потолок валентной зоны (рис 5.8).

Перейдем к вычислению концентраций свободных электронов и дырок в собственном полупроводнике. При этом будем пользоваться результатами, полученными в § 8 гл. 3. Концентрация свободных электронов в зоне проводимости полупроводника равна

$$n_i = \int_{\Delta E}^{E_i} f_n(E) R_n(E) \cdot dE. \quad (5.6)$$

Концентрация дырок в валентной зоне выразится аналогично

$$p_i = \int_{-E_2}^0 f_p(E) R_p(E) \cdot dE. \quad (5.7)$$

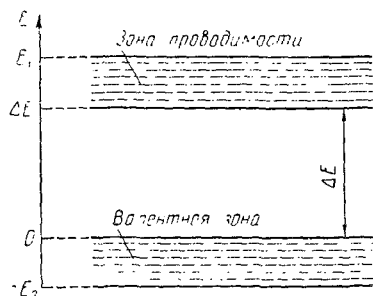


Рис. 5.8

Распределение энергетических уровней в нижней части зоны проводимости $R_n(E) \cdot dE$ и в верхней части валентной зоны $R_p(E) \cdot dE$ на основании формулы (3.23) и с учетом системы отсчета (рис. 5.8) запишем:

$$R_n(E) \cdot dE = 4\pi (2m_n)^{3/2} h^{-3} (E - \Delta E)^{1/2} \cdot dE; \quad (5.8)$$

$$R_p(E) \cdot dE = 4\pi (2m_p)^{3/2} h^{-3} (-E)^{1/2} \cdot dE, \quad (5.9)$$

где $R_n(E)$ и $R_p(E)$ — число уровней, приходящихся на единичный интервал энергий, в единичном объеме кристалла.

Ввиду того, что ширина запрещенной зоны в полупроводнике $\Delta E \gg kT$, вероятность перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости очень мала, а следовательно, очень малы и $f_n(E)$ — вероятность заполнения уровней зоны проводимости электронами и $f_p(E)$ — вероятность заполнения уровней валентной зоны дырками. Но если $f_n(E) \ll 1$ и $f_p(E) \ll 1$, то это значит, что в формулах (5.4) и (5.5) можно пренебречь единицей по сравнению с экспонентой и тогда эти выражения превратятся в следующие:

$$f_n(E) \approx e^{-\frac{E - E_{\Phi}}{kT}}; \quad (5.10)$$

$$f_p(E) \approx e^{-\frac{E - E_{\Phi}}{kT}}. \quad (5.11)$$

Полученные равенства (5.10) и (5.11) представляют собой функцию распределения Больцмана. Эта функция, как известно, выражает распределение по энергиям частиц классического идеального газа. При небольших концентрациях свободных электронов и дырок, с которыми мы имеем дело в полупроводнике, эти частицы образуют невырожденные электронный и дырочный газ, свойства частиц которых подобны свойствам классического идеального газа.

Подставляя выражения (5.8) и (5.10) в уравнение (5.6), мы найдем концентрацию электронов в зоне проводимости собственного полупроводника:

$$n_i = 4\pi (2m_n)^{3/2} h^{-3} \int_{\Delta E}^{E_1} (E - \Delta E)^{1/2} e^{-\frac{E - E_{\Phi}}{kT}} \cdot dE. \quad (5.12)$$

Заменив в выражении (5.12) $E - \Delta E = \varepsilon$ и $dE = d\varepsilon$, получим

$$n_i = 4\pi (2m_n)^{3/2} h^{-3} e^{-\frac{E_1 - E_{\Phi}}{kT}} \int_0^{\varepsilon} \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot d\varepsilon. \quad (5.13)$$

Так как в зоне проводимости заполняются электронами только самые нижние уровни и вероятность заполнения самых верхних

уровней практически равна нулю, верхний предел интегрирования в формуле (5.13) можно заменить на ∞ и тогда этот интеграл будет равен

$$\int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \cdot d\epsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{3/2}. \quad (5.14)$$

Теперь для концентрации свободных электронов имеем

$$n_i = 2 (2\pi m_n kT)^{3/2} h^{-3} e^{-\frac{\Delta E - E_{\Phi}}{kT}}. \quad (5.15)$$

Подставляя выражения (5.9) и (5.11) в формулу (5.7), получим для концентрации свободных дырок в полупроводнике

$$p_i = 4\pi (2m_p)^{3/2} h^{-3} \int_{-E_2}^0 (-E)^{1/2} e^{-\frac{E - E_{\Phi}}{kT}} \cdot dE. \quad (5.16)$$

Сделав замену $\epsilon = -E$, $dE = -d\epsilon$ и $E_2 = -\infty$, можно вычислить интеграл и затем концентрацию дырок в собственном полупроводнике:

$$p_i = 2 (2\pi m_p kT)^{3/2} h^{-3} e^{-\frac{E_{\Phi}}{kT}}. \quad (5.17)$$

Выше (см. § 2) уже говорилось о том, что в собственном полупроводнике $n_i = p_i$, поэтому, приравняв правые части равенств (5.15) и (5.17), получим

$$(m_n)^{3/2} e^{-\frac{\Delta E - E_{\Phi}}{kT}} = (m_p)^{3/2} e^{-\frac{E_{\Phi}}{kT}}.$$

Откуда

$$E_{\Phi} = -\frac{\Delta E}{2} + \frac{3}{4} kT \cdot \ln \frac{m_p}{m_n}. \quad (5.18)$$

Итак, при $m_p = m_n$ и при $T = 0^\circ \text{ К}$ уровень Ферми в собственном полупроводнике проходит точно посередине запрещенной зоны. Но эффективные массы электронов и дырок в полупроводнике не равны, как правило $m_p > m_n$, и поэтому уровень Ферми в собственном полупроводнике расположен ближе к зоне проводимости и при повышении температуры смещается вверх.

Подставив полученное для E_{Φ} выражение (5.18) в формулы (5.15) и (5.17), получим для концентрации свободных носителей заряда в собственном полупроводнике окончательное выражение

$$n_i = p_i = 2 (2\pi kT)^{3/2} h^{-3} (m_n m_p)^{3/4} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (5.19)$$

Предыдущие выводы были сделаны нами в предположении, что электронный газ в полупроводнике не вырожден $\{f_n(E) \ll 1\}$. Это условие выполняется тогда, когда уровень Ферми будет расположен ниже дна зоны проводимости на величину, большую, чем $2 \div 3 kT$. Действительно $f_n(E) \ll 1$ тогда, когда

$$e^{\frac{E-E_\Phi}{kT}} \gg 1, \text{ что в свою очередь возможно при } E - E_\Phi \gg kT. \text{ Если } E - E_\Phi = 2kT, \text{ то } e^{\frac{E-E_\Phi}{kT}} \approx 7,5, \text{ а если } E - E_\Phi = 3kT, \text{ то } e^{\frac{E-E_\Phi}{kT}} \approx 20 \gg 1.$$

Если концентрация свободных электронов в зоне проводимости примесного полупроводника невелика и $f_n(E) \ll 1$, то она может быть вычислена так же, как в собственном полупроводнике:

$$n = 2 (2\pi m_n kT)^{3/2} n^{-3} e^{-\frac{\Delta E - E_\Phi}{kT}}. \quad (5.20)$$

Аналогично концентрация дырок в примесном полупроводнике, если $f_p(E) \ll 1$, равна

$$p = 2 (2\pi m_p kT)^{3/2} n^{-3} e^{-\frac{E_\Phi}{kT}}. \quad (5.21)$$

Однако положение уровня Ферми E_Φ в примесных полупроводниках уже не определяется выражением (5.18), а в значительной степени зависит от концентрации примеси. Прежде чем рассмотреть, как в этом случае вычисляется концентрация свободных носителей заряда, получим одно важное соотношение. Перемножив почленно равенства (5.20) и (5.21) и возведя в квадрат равенство (5.19), мы увидим, что

$$np = n_i^2 = 4 (2\pi kT)^3 (m_n m_p)^{3/2} n^{-6} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (5.22)$$

т. е. если электронный и дырочный газы в полупроводнике невырождены, то произведение концентрации свободных электронов и дырок не зависит от концентрации и распределения примесей в полупроводнике.

Равновесные концентрации свободных носителей заряда в примесных полупроводниках зависят от положения уровня Ферми в них (см. выражения (5.20) и (5.21)). Определение этого положения в общем случае — задача очень сложная и решать ее мы здесь не будем. Рассмотрим только два случая. Если температура полупроводника сравнительно низкая и примесные атомы только частично ионизированы, концентрации электронов n и дырок p в полу-

проводниках с донорной и акцепторной примесями соответственно равны:

$$n = (2N_d)^{1/2} (2\pi m_n kT)^{3/4} h^{-3/2} e^{-\frac{\Delta E_d}{2kT}}; \quad (5.23)$$

$$p = (2N_a)^{1/2} (2\pi m_p kT)^{3/4} h^{-3/2} e^{-\frac{\Delta E_a}{2kT}}. \quad (5.24)$$

Здесь N_d и N_a — соответственно концентрации атомов-доноров и атомов-акцепторов, ΔE_d — расстояние донорного уровня от дна зоны проводимости полупроводника (см. рис. 5.5), ΔE_a — расстояние акцепторного уровня от потолка валентной зоны полупроводника (см. рис. 5.7).

В случае достаточно высоких температур, когда концентрация собственных носителей еще невелика ($n_i \ll N_{np}$), а примесные уровни полностью ионизированы, имеем

$$n = N_d \quad \text{и} \quad p = N_a.$$

В этом случае говорят, что наступает примесное истощение.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПОДВИЖНОСТИ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКЕ

Изучение свойств полупроводника начинается по существу с определения знака и концентрации носителей заряда. Наиболее распространенным методом измерения концентрации и знака носителей заряда в проводнике является метод измерения напряжения Холла. Пусть по проводнику, имеющему форму прямоугольного параллелепипеда (рис. 5.9), протекает электрический ток. В этом

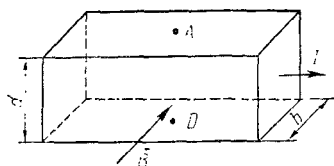


Рис. 5.9

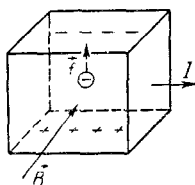


Рис. 5.10

случае на противоположных гранях, параллельных направлению тока, всегда можно найти две точки A и D , лежащие на одной эквипотенциальной поверхности. Напряжение между этими точками $U_x = 0$. Если же проводник поместить в магнитное поле, вектор индукции которого \mathbf{B} перпендикулярен направлению тока и боковым граням образца, то между точками A и D возникает напряжение, т. е. $U_x \neq 0$. Причиной этого явления, получившего название эффекта Холла, является сила Лоренца, т. е. сила, действующая

на электрический заряд, движущийся в магнитном поле. В общем случае сила Лоренца равна

$$\Gamma = q [\mathbf{vB}], \quad (5.25)$$

где q — заряд носителя, \mathbf{B} — магнитная индукция, \mathbf{v} — скорость дрейфа

В случае, изображенном на рис. 5.10, под действием силы Лоренца носители заряда будут смещаться, заряжая верхнюю и нижнюю грани зарядами противоположного знака. В образце появится поперечное электрическое поле. Смещение зарядов будет продолжаться до тех пор, пока сила Лоренца не уравновесится силой поперечного электрического поля, действующей на носители заряда в направлении, противоположном силе Лоренца, т. е.

$$E_x q = qvB. \quad (5.26)$$

Учитывая, что плотность тока

$$\delta = qnv, \quad (5.27)$$

перепишем формулу (5.26) так:

$$E_x qn = \delta B \quad (5.28)$$

или

$$E_x = \frac{1}{qn} \delta B. \quad (5.29)$$

С другой стороны,

$$E_x = \frac{U_x}{d}. \quad (5.30)$$

Из выражений (5.29) и (5.30) следует

$$U_x = \frac{1}{qn} \delta B d. \quad (5.31)$$

Если в формуле (5.31) заменить плотность тока δ величиной тока I , то для холловской разности потенциалов получим

$$U_x = \frac{1}{qn} \cdot \frac{IB}{b}. \quad (5.32)$$

Коэффициент $R_H = \frac{1}{qn}$ называется коэффициентом Холла и формула (5.32) записывается так:

$$U_x = R_H \frac{IB}{b}. \quad (5.33)$$

В таком виде формула справедлива для любого проводника, но коэффициент Холла R_H может принимать различные значения. Для металлического проводника (электронный газ вырожден)

$$R_H = \frac{1}{qen}. \quad (5.34a)$$

Для полупроводника (невыврожденный электронный газ) с носителями заряда одного знака

$$R_x = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{qn}. \quad (5.316)$$

Для полупроводника со смешанной проводимостью (электронной и дырочной)

$$R_x = \frac{3\pi}{8q} \cdot \frac{\rho u_p^2 - nu_n^2}{(\rho u_p + nu_p)^2}. \quad (5.35)$$

Определив из опытных данных коэффициент Холла R_x , можно вычислить концентрацию носителей заряда в проводнике. Нетрудно видеть (см. рис. 5.10), что знак холловской разности потенциалов зависит от знака носителей заряда в проводнике. Если для образца известно значение R_x и удельной электропроводности γ , то в случае носителей одного знака легко найти их подвижность

$$u = \frac{8}{3\pi} R_x \gamma. \quad (5.36)$$

§ 6. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Проводимость всякого проводника пропорциональна концентрации свободных носителей заряда в нем и их подвижности. Следовательно, температурный ход проводимости полупроводника определяется температурной зависимостью концентрации и подвижности носителей в нем. Температурная зависимость концентрации носителей заряда выражается формулами (5.19), (5.23) и (5.24). Подвижность свободных носителей в кристалле определяется рассеянием электронных волн на неоднородностях кристаллической решетки.

В кристалле эти неоднородности могут быть двух типов: дефекты кристаллической решетки (атомы примесей, отклонение от стехиометрии, дислокации, трещины, границы кристаллических зерен и т. п.) и флуктуационные неоднородности, возникающие на тепловых колебаниях решетки. Одни и те же неоднородности по-разному сказываются на рассеянии носителей заряда в металле и в полупроводнике. Так как в металле скорость электронов благодаря вырождению на порядок выше, чем в полупроводнике, длина электронной волны в металле соответственно на порядок меньше, чем в полупроводнике. Неоднородности атомных размеров вызывают в металле значительное рассеяние, в то время как в полупроводнике это рассеяние очень мало.

В атомных полупроводниковых кристаллах тепловое рассеяние значительно при сравнительно высоких температурах. При низких же температурах преобладает рассеяние на примесях. При наличии обоих механизмов рассеяния результирующая подвижность u может быть представлена в виде

$$\frac{1}{u} = \frac{1}{u_{np}} + \frac{1}{u_T},$$

где u_{np} — подвижность носителей заряда при рассеянии только на примесях, u_T — подвижность носителей заряда при рассеянии только на тепловых колебаниях.

Эти две составляющие подвижности носителей (u_{np} и u_T) по-разному изменяются в зависимости от температуры. Теоретический расчет показывает, что

$$u_{np} \sim T^{3/2}, \quad u_T \sim T^{-3/2}.$$

Таким образом, температурный ход подвижности носителей заряда может быть представлен в виде

$$\frac{1}{u} = aT^{-3/2} + bT^{3/2}. \quad (5.37)$$

При низких температурах преобладает первый член, при высоких — второй. Зависимость (5.37) в полупологарифмической системе координат изображена на рис. 5.11. Положение максимума на кривой зависит от концентрации дефектов в решетке: с увеличением концентрации дефектов максимум смещается в сторону более высоких температур.

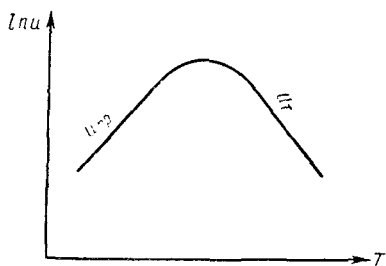


Рис 5.11

В табл. 5.1 приведены основные величины, характеризующие полупроводники: ширина запрещенной зоны ΔE и подвижности носителей заряда u_n и u_p . Все эти величины даны для комнатной температуры.

Зная температурную зависимость концентрации свободных носителей заряда из выражений (5.19), (5.23) и (5.24) и их подвижности (5.37), можно утверждать, что температурный ход проводимости полупроводника определяется в основном экспоненциальным

Таблица 5.1

Полупроводник	Ширина запрещенной зоны ΔE , эВ	Подвижность	
		электронов u_n , $M^2/(B \cdot сек)$	дырок u_p , $M^2/(B \cdot сек)$
Ge	0,75	0,39	0,19
Si	1,12	0,12	0,05
Sn	0,08	0,2	0,1
InAs	0,36	3	0,2
GaAs	1,35	0,4	0,04
InSB	0,18	8	0,94
PBS	0,6	0,064	0,08
CdS	2,4	0,02	—
PBSe	0,55	0,15	0,15
SiC	1,5	0,06	0,01

множителем в формулах (5.19), (5.23) и (5.24), а потому удельная проводимость полупроводника может быть выражена следующей формулой:

$$\gamma = \gamma_{\text{соб}} + \gamma_{\text{пр}} = Ce^{-\frac{\Delta E}{2kT}} + C'e^{-\frac{\Delta E_{\text{пр}}}{2kT}}, \quad (5.38)$$

где $\gamma_{\text{соб}}$ и $\gamma_{\text{пр}}$ — удельные проводимости, обусловленные собственными и примесными носителями заряда, ΔE — ширина запрещенной зоны полупроводника, $\Delta E_{\text{пр}}$ — энергия, необходимая для создания примесного носителя заряда, C и C' — коэффициенты, зависящие от природы полупроводника и очень слабо зависящие от температуры.

При сравнительно низких температурах обычно можно пренебречь первым слагаемым в формуле (5.38), а при высоких, когда наступает примесное истощение, — вторым. В первом случае проводимость будет равна

$$\gamma_{\text{пр}} = C'e^{-\frac{\Delta E_{\text{пр}}}{2kT}}, \quad (5.38a)$$

во втором —

$$\gamma_{\text{соб}} = Ce^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (5.38б)$$

Анализировать температурную зависимость проводимости полупроводника удобно с помощью графика этой зависимости, полученного в полулогарифмической системе координат. Прологарифмировав формулы (5.38,а) или (5.38,б), мы получим выражение типа

$$\ln \gamma = \ln C - \frac{\Delta E}{2k} \frac{1}{T}. \quad (5.39)$$

Если по оси абсцисс отложить обратную температуру $\frac{1}{T}$, а по оси ординат — $\ln \gamma$, то график зависимости проводимости полупроводника от температуры будет иметь вид ломаной линии (рис. 5.12).

В области низких температур в полупроводнике имеет место примесная проводимость (участки $d'''-c'''$ и $d''-c''$), увеличение которой в зависимости от температуры определяется возрастанием концентрации примесных носителей заряда. Участки $c'''-b'''$ и $c''-b''$ соответствуют температурам, при которых все атомы примеси ионизированы, а собственная проводимость еще очень мала. За счет уменьшения подвижности носителей в зависимости от температуры проводимость полупроводника при этом несколько уменьшается. При дальнейшем возрастании температуры преобладающей становится собственная проводимость, которая быстро увеличивается с изменением температуры за счет возрастания концентрации собственных носителей заряда. При увеличении концентрации примесей $N_{\text{пр}}$ в полупроводнике, участки ломаной линии $d'''-c'''-b'''$

смещаются вверх по оси ординат в положение $d'' - c'' - b''$, а температура перехода от примесной проводимости к собственной смещается в сторону более высоких температур.

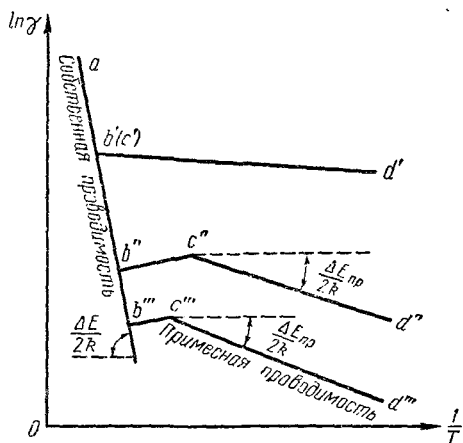


Рис. 5.12

участков примесной проводимости $d''' - c'''$ и $d'' - c''$ определяет величину $\frac{\Delta E_{пр}}{2k}$, а угловой коэффициент участка собственной проводимости $a - b'' - b'''$ — величину $\frac{\Delta E}{2k}$.

Ход графика $d' - b'(c')$ объясняется следующим образом. При больших концентрациях примеси $N_{пр}$ атомы примеси остаются неполностью понижированными вплоть до температуры, при которой начинает преобладать собственная проводимость. Такое графическое построение зависимости проводимости от температуры, как на рис. 5.12, используется для экспериментального определения ширины запрещенной зоны ΔE и энергии активации примесных носителей $\Delta E_{пр}$. Как нетрудно видеть из формулы (5.39), угловой коэффициент

§ 7. ТЕРМОСОПРОТИВЛЕНИЯ (ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ)

Термосопротивления (термочувствительные сопротивления) — это приборы, в которых используется зависимость электрического сопротивления полупроводника от температуры.

При расчетах электрических цепей, в которые в качестве элемента входят термосопротивления ТС, удобнее пользоваться их сопротивлением, а не проводимостью. В связи с этим для удельного сопротивления запишем

$$\rho_T = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{C} e^{\frac{\Delta E}{2kT}} = C' e^{\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (5.40)$$

Обозначив $\frac{\Delta E}{2k} = B$, получим $\rho_T = C' e^{\frac{B}{T}}$.

Электрическое сопротивление ТС тогда выразится так:

$$R_T = \rho_T \frac{l}{S} = C' \frac{l}{S} e^{\frac{B}{T}} = A e^{\frac{B}{T}}. \quad (5.41)$$

Для характеристики температурной зависимости сопротивления проводников от температуры вводится температурный коэффициент сопротивления α , который по определению равен

$$\alpha = \frac{1}{R_T} \frac{dR}{dT}. \quad (5.42)$$

Для металлов α очень слабо зависит от температуры, но для полупроводников дело обстоит иначе. Если в выражение (5.42) подставить R_T и $\frac{dR}{dT}$ из формулы (5.41), то получим

$$\alpha = - \frac{B}{T^2}. \quad (5.43)$$

Таким образом, величина температурного коэффициента ТС определяется значением постоянной B и он оказывается обратно пропорциональным квадрату абсолютной температуры.

Знак минус в формуле (5.43) показывает, что при повышении температуры сопротивление ТС уменьшается. Температурный коэффициент α у полупроводников по абсолютной величине на один порядок больше, чем у металлов и достигает значений $(5 \div 10) \cdot 10^{-2} \text{ град}^{-1}$.

В связи с тем, что и сопротивление, и температурный коэффициент ТС очень сильно изменяются в зависимости от температуры, для термосопротивлений принято указывать эти величины для определенной температуры, чаще всего для 20°C , о чем говорят индексы у соответствующих букв: R_{20} , α_{20} .

Полупроводниковые термосопротивления являются *нелинейными сопротивлениями*, т. е. между напряжением, приложенным к ТС, и силой тока, проходящего через него, нет прямой пропорциональной зависимости. На рис. 5.13 изображена типичная вольтамперная характеристика ТС. На начальном участке характеристика линейна потому, что при малых токах, соответствующих этому участку, мощность рассеивания на ТС недостаточна для того, чтобы заметно повысить его температуру, а вследствие этого заметно уменьшить сопротивление. В дальнейшем при увеличении тока рассеиваемая мощность становится значительной, ТС нагревается выше температуры окружающей среды, и в результате этого сопротивление его уменьшается. Крутизна вольтамперной характеристики уменьшается. При некотором значении тока I' напряжение достигает максимального значения $U_{\text{макс}}$. При дальнейшем увеличении тока напряжение на ТС падает.

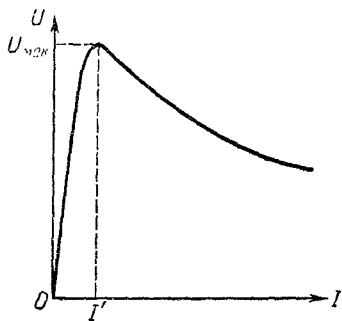


Рис 5.13

Форма вольтамперной характеристики зависит от величин A и B в формуле (5.41), температуры окружающей среды и некоторых других обстоятельств. Рис. 5.14, a , b и $в$ иллюстрирует эти зависимости. На рис. 5.14, a видно, что при уменьшении коэффициента A , который определяется в основном конструктивными особенностями термосопротивления (размерами, формой и пр.), вольтамперная характеристика становится более плавной и максимум ее сдвигается в область больших токов. На рис. 5.14, b видно, что уменьшение B (а следовательно, уменьшение энергии, необходимой для создания свободных носителей) приводит качественно к тем же результатам, что и уменьшение A . На рис. 5.14, $в$ T_1, T_2, T_3 — температуры окружающей среды. Чем ниже температура окружающей среды, тем больше возможный перепад температур между ТС и средой, тем

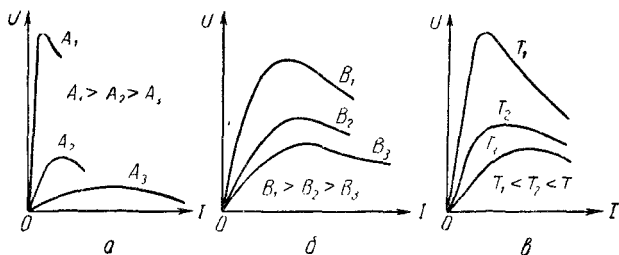


Рис. 5.14

интенсивнее осуществляется теплообмен между ними. Необходимо также отметить, что форма вольтамперной характеристики в значительной степени зависит от свойств и состояния окружающей среды, так как эти факторы существенно влияют на характер теплообмена.

Термосопротивления нашли очень широкое применение в различных областях техники. С их помощью можно надежно и точно измерять температуру, причем возможно дистанционное и централизованное измерение температуры и ее регулирование. Термосопротивления используются для теплового контроля режима работы механизмов и машин и для пожарной сигнализации. С их помощью можно осуществить компенсацию температурного изменения сопротивления отдельных участков электрических цепей, измерение скорости потоков жидкостей и газов, измерение давления при высоких разрежениях в газах. Применяются термосопротивления в качестве автоматических пусковых реостатов для электродвигателей, в качестве бесконтактных переменных сопротивлений, предохранителей от перенапряжения в электросетях и в ряде других случаев.

Наша промышленность выпускает полупроводниковые ТС в широком ассортименте, которые могут быть применены для самых разнообразных целей.

Для изготовления ТС в настоящее время применяются окислы так называемых переходных металлов от Ti до Cu. Эти окислы имеют резко выраженные полупроводниковые свойства. При изготовлении ТС может быть использован один из указанных выше окислов, но чаще применяют смеси двух или трех окислов. Подбор соотношения компонентов, составляющих полупроводниковый материал, позволяет изменять величины номинального сопротивления R_{20} и константы B . В термосопротивлениях, выпускаемых нашей промышленностью, величина R_{20} лежит в широких пределах — от нескольких *ом* до нескольких мегом, а B принимает значение 2000—4000 *град*.

§ 8. ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ (ФОТОРЕЗИСТОРЫ)

Фотосопротивление (ФС) — это полупроводниковый прибор, действие которого основано на явлении фотопроводимости — способности полупроводников изменять свое электрическое сопротивление под действием электромагнитного излучения различных длин волн. Объясняется явление фотопроводимости тем, что фотоны, проникая в полупроводник, создают в нем свободные носители заряда: фотоэлектроны и фотодырки. Увеличение концентрации свободных носителей заряда влечет за собой увеличение проводимости полупроводника.

После того, как прекратится освещение полупроводника, образовавшиеся под действием света свободные электроны и дырки рекомбинируют, и в полупроводнике остаются только свободные носители заряда, возбужденные тепловыми колебаниями. Эти носители обуславливают некоторую проводимость проводника в отсутствие освещения, так называемую темновую проводимость.

Энергия фотона $\epsilon = h\nu$. При взаимодействии с электроном вещества вся энергия фотона передается электрону. Возбуждение свободного носителя возможно только тогда, когда энергия фотона не меньше, чем энергия активации свободных носителей заряда в данном полупроводнике. Для собственных полупроводников должно выполняться условие $h\nu \geq \Delta E$, для примесных — $h\nu \geq \Delta E_{\text{пр}}$. Следовательно, существует некоторая граничная частота $\nu_{\text{гр}}$, при которой фотопроводимость еще наблюдается; при частотах, меньших $\nu_{\text{гр}}$, фотопроводимость отсутствует. Эта граничная частота называется *красной границей фотопроводимости*.

Так как энергия, необходимая для создания свободных носителей в собственных полупроводниках (ширина запрещенной зоны), лежит в интервале энергий от нескольких электронвольт до десятых его долей, красная граница фотоэффекта для них лежит в видимой красной или инфракрасной области спектра. Например, для полупроводника, у которого $\Delta E = 2$ эв, граничная частота равна

$$\nu_{\text{гр}} = \frac{\Delta E}{h} = 5 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1},$$

что соответствует длине волны $\lambda = 6000 \text{ \AA}$. При освещении полупроводника светом с частотой $\nu > \nu_{ip}$ часть энергии фотона расходуется на перевод электрона в зону проводимости, оставшаяся же часть ($h\nu - \Delta E$) передается электрону в виде кинетической энергии. Избыток кинетической энергии фотоэлектрона над средней энергией тепловых колебаний в кристалле реализуется на увеличение энергии этих колебаний, т. е. на нагревание кристалла. Свет с частотой $\nu \gg \nu_{ip}$ становится все менее активным по мере роста частоты. Рис. 5.15 иллюстрирует это явление: кривая I изображает графическую зависимость оптического поглощения в кристалле от длины волны, кривая II — зависимость фотопроводимости от длины волны. Увеличение коэффициента поглощения приводит к тому, что свет поглощается в очень тонком поверхностном слое, изменение сопротивления которого не может существенно сказаться на объемном сопротивлении всего полупроводника.

Помимо этого, возбужденные в поверхностном слое неосновные

носители заряда, диффундируя внутрь полупроводника, увеличивают в нем скорость рекомбинации основных носителей заряда, что может привести к явлению отрицательной фотопроводимости, т. е. к уменьшению темновой проводимости под действием излучения.

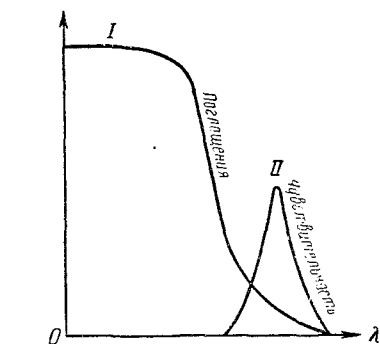


Рис. 5.15

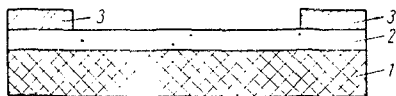


Рис. 5.16

носители заряда, диффундируя внутрь полупроводника, увеличивают в нем скорость рекомбинации основных носителей заряда, что может привести к явлению отрицательной фотопроводимости, т. е. к уменьшению темновой проводимости под действием излучения.

На рис. 5.16 схематически изображено устройство полупроводникового фотосопротивления. На изолирующую подкладку 1 наносится тонкий полупроводниковый слой 2, по краям этого слоя наносятся (обычно напылением в вакууме) металлические электроды 3.

Для характеристики полупроводникового фотосопротивления и возможной области его применения вводится ряд параметров. Важнейшими из них являются: интегральная и спектральная чувствительности, вольтамперная характеристика, постоянная времени, рабочее напряжение, отношение темнового сопротивления R_T к световому R_F , световая характеристика, выражающая зависимость фототока от величины светового потока, падающего на фотосопротивление.

Световая характеристика фотосопротивлений не является линейной (рис. 5.17). Это свидетельствует о сложном характере явлений, происходящих при внутреннем фотоэффекте. Практически

в большинстве случаев между фототоком I_{ϕ} и световым потоком Φ существует зависимость типа

$$I_{\phi} = D\Phi^a,$$

где D и a зависят от физических свойств фотосопротивления, причем, как правило, $0 < a < 1$.

Спектральная чувствительность характеризует величину фототока при действии на фотосопротивление единицы лучистого потока определенной длины волны при определенном приложенном к нему напряжении.

Фотоэлектрические процессы в фотосопротивлении обладают инерционностью. Благодаря этому, когда на поверхность фотосопротивления начинает падать свет, фототок достигает своего

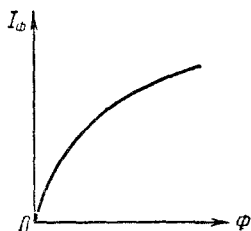


Рис 5.17

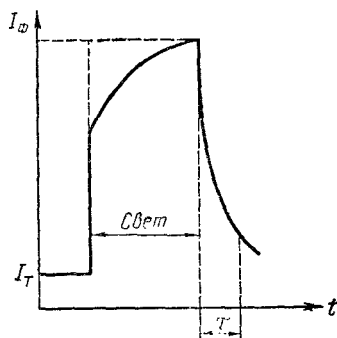


Рис 5.18

максимального значения не мгновенно, а через некоторый промежуток времени. Аналогичное явление наблюдается и при внезапном прекращении освещения (рис. 5.18). Процесс освобождения светом новых электронов и дырок сопровождается их рекомбинацией. По мере роста концентрации избыточных носителей заряда растет скорость их рекомбинации, и только по истечении некоторого времени после начала освещения концентрации электронов и дырок достигают равновесных значений, которые сохраняются, пока освещение неизменно. После прекращения освещения избыточные носители не мгновенно, а в течение некоторого времени рекомбинируют друг с другом до тех пор, пока не установится концентрация свободных носителей заряда, характерная для неосвещенного полупроводника (темновая концентрация). Инерционность фотосопротивлений характеризуется обычно *постоянной времени* τ , которая определяется как время, в течение которого фототок после прекращения освещения уменьшается в e раз.

Вольтамперные характеристики фотосопротивления отражают зависимость тока от напряжения, приложенного к фотосопротивлению,

при неизменном световом потоке. Для большинства фотоспротивлений они представляют собой прямые линии, т. е. существует прямая пропорциональная зависимость между током и напряжением при напряжениях, не превышающих допустимое.

В качестве материала для изготовления фотоспротивлений могут быть использованы не любые полупроводниковые вещества, а только те из них, в которых фотопроводимость реально ощутима. К таким веществам относятся Se , Ti_2S , PbS , Bi_2S_3 , CdS , PbTe , PbSe , CdSe и др.

Наша промышленность выпускает в настоящее время несколько типов полупроводниковых фотоспротивлений: фотоспротивления из CdSe , которые маркируются ФС-Д, фотоспротивления из CdS — ФС-К, фотоспротивления из PbS — ФС-А.

Фотоспротивления нашли широкое практическое применение в различных схемах измерения, автоматики и контроля. Как и любой другой прибор, фотоспротивления имеют определенные области применения, где их использование дает преимущества по сравнению с приборами аналогичного назначения. Область применения фотоспротивлений определяется их характеристиками. Важнейшими преимуществами фотоспротивлений являются их высокая чувствительность, большая мощность рассеяния, механическая прочность и практически неограниченный срок службы.

Максимальная интегральная чувствительность фотоспротивлений типа ФС-А превышает чувствительность вакуумных фотоэлементов типа СЦВ в 300 раз, для фотоспротивлений ФС-К это превышение достигает 10^5 раз, а для ФС-Д — в $1,5 \cdot 10^5$ раз. Благодаря большой мощности рассеяния фотоспротивления могут быть использованы в схемах без применения усилителей, так как ток через них при длительном режиме их работы может достигать 1 ма, а в импульсном режиме — 30—50 ма. В схеме фотореле могут быть использованы обычные электромагнитные реле телефонного типа.

Существенным недостатком фотоспротивлений является их инерционность. Это ограничивает применение фотоспротивлений при решении задач, связанных с быстропротекающими процессами.

Следует отметить, что возникновение свободных носителей в полупроводнике и связанное с этим увеличение проводимости наблюдается также при облучении его рентгеновскими лучами и при бомбардировке полупроводника элементарными частицами. Эти явления находят применение, в частности, в кристаллических счетчиках элементарных частиц и дозиметрах радиоактивного излучения.

§ 9. ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ

Действие света на полупроводник связано еще с рядом интересных явлений, одним из них является фосфоресценция, т. е. люминесценция кристаллов. Фосфоресценция — одно из старейших квантовомеханических явлений, наблюдаемых и изучаемых учеными

и в то же время не имеющих до сих пор сколько-нибудь полной теории, объясняющей все его особенности. Характерной особенностью люминесценции, отличающей ее от других видов излучения, является конечное время послесвечения, превышающее период световых колебаний. Вещества, которые могут фосфоресцировать, называются *кристаллофосфорами*, или иногда просто *фосфорами*. Фосфорами являются в большинстве случаев химические соединения металлов с металлоидами. Типичным представителем таких фосфоров является ZnS .

Экспериментально установлено, что фосфоресценция связана с дефектами кристаллической структуры. Зонная теория твердых тел позволяет объяснить механизм этого явления. На рис. 5.19 изображена одна из возможных энергетических схем кристаллофосфора, на которой объясняется механизм фосфоресценции. На этой схеме изображены два вида локальных энергетических уровней D и F , каждый из них играет свою роль в процессе фосфоресценции.

Уровни D — это уровни атомов примеси (обычно атомы тяжелых металлов), введенные в кристалл в процессе изготовления фосфора, их называют активаторами. Уровни F — это уровни, создаваемые дефектами кристаллической решетки, такими, например, как пустой металлоидный узел в кристалле ZnS . Такой узел стремится захватить и удержать свободный электрон для того, чтобы компенсировать недостаток отрицательно заряженного иона металлоида, ушедшего из узла. Локальные энергетические уровни F , создаваемые такими пустыми узлами, называют поэтому уровнями «прилипания».

Рассмотрим механизм фосфоресценции. Поглощение света кристаллом приводит к внутреннему фотоэффекту. При этом электроны могут освобождаться (переходить в зону проводимости) как из валентной зоны (переход, указанный стрелкой 1), так и с локальных уровней активатора (переход 2). Дырки, образовавшиеся при этом в валентной зоне, заполняются электронами с уровней активатора (переход 3), что объясняется энергетической выгодностью такого перехода. Переходы электронов с уровней D и в зону проводимости, и в валентную зону приводят к образованию вакантных уровней D .

Часть электронов, перешедших в зону проводимости, переходит на вакантные уровни активатора (переход 4). В результате возникает кратковременное свечение, которое происходит при любой температуре. Остальные электроны, попавшие в зону проводимости,

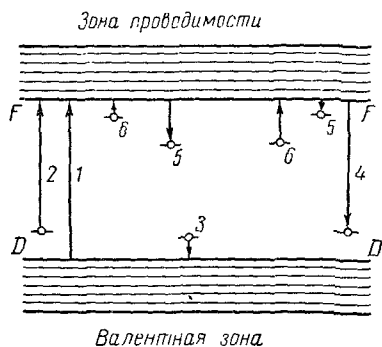


Рис. 5.19

локализуются (прилипают) на уровнях F (переход 5) Непосредственный переход электронов с уровня F на уровни D исключается Для перехода этих электронов на уровни D необходимо предварительное их освобождение, т. е. переход в зону проводимости (переход 6) Для такого перехода затрачивается энергия, которая может быть получена от тепловых колебаний решетки Освобожденные электроны могут рекомбинировать с вакантным уровнем D либо сразу, либо после ряда новых переходов на уровни F (уровни прилипания)

В результате перехода свободных электронов на вакантные уровни активатора излучаются фотоны света с энергией, равной разности энергии электрона в зоне проводимости и на уровне D Атомы примеси, учитывая их роль в фосфоресценции, называются *центрами свечения*

Время, в течение которого происходит свечение фосфоресценции после прекращения освещения фосфора, называют временем послесвечения Это время послесвечения определяется температурой фосфора и может быть, очевидно, очень большим Действительно, если средняя энергия тепловых колебаний кристаллической решетки окажется значительно меньше той энергии, которая необходима для переброса электронов с уровней F в зону проводимости, то электроны на этих уровнях будут находиться сколько угодно долго Повышение температуры фосфора приводит к увеличению переходов электронов с уровней F в зону проводимости, что в свою очередь увеличивает количество переходов электронов на вакантные уровни активатора В результате этого и наблюдается свечение фосфоресценции

Роль активатора в фосфоре могут играть не обязательно атомы примеси, эту роль могут выполнять и атомы металла самого фосфора, находящиеся в нем в избытке по отношению к стехиометрическому составу Например, в фосфоре ZnS атомами активатора могут служить избыточные атомы цинка, появляющиеся в результате удаления атомов серы из кристалла в процессе его термической обработки

Изучение фосфоресценции имеет большое теоретическое и практическое значение С теоретической стороны изучение фосфоресценции помогает глубже и детальнее понять строение твердых тел и механизм процессов, происходящих в них Практическое применение фосфоресценции очень разнообразно С помощью фосфора можно преобразовать невидимое излучение в видимый свет Это используется в так называемых лампах дневного света, где невидимое глазом ультрафиолетовое излучение электрического разряда в парах ртути преобразуется в видимый свет, спектральный состав которого можно изменять путем подбора фосфоров, которыми покрываются стенки лампы На экранах рентгеновских установок рентгеновское излучение также преобразуется в видимый свет Преобразование энергии радиоактивного излучения с помощью фосфоров в видимый свет используется в приборах для исследования

этого излучения и в счетчиках элементарных частиц. Свечение фосфоров при бомбардировке их потоком быстрых электронов используется в электронно-лучевых трубках и в электронных микроскопах.

§ 10. ОПТИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ

Исследования в области физики твердого тела, проводившиеся в последнее время учеными физиками, химиками и радиотехниками, привели к созданию нового направления в науке — квантовой радиофизики.

Новые методы генерации электромагнитных волн лежат в основе квантовых генераторов и усилителей света. Применявшиеся до сих пор источники света (лампы накаливания, электрическая дуга, люминесцентная лампа) излучают световые волны в очень широком диапазоне длин волн и в различных направлениях. В отличие от них квантовый генератор (лазер) излучает электромагнитные волны определенной длины волны и очень слабо расходящимся пучком.

Квантовые генераторы и усилители света часто называют лазерами. Слово лазер английского происхождения (laser) и составлено из первых букв английских слов light amplification by stimulated emission of radiation, что в переводе означает «усиление света с помощью индуцированного излучения».

Для того чтобы разобраться, чем обусловлены замечательные свойства новых источников света, нужно несколько подробнее рассмотреть процессы, происходящие в любой системе частиц (молекул, атомов, ионов) при поглощении и излучении ею энергии.

Рассмотрим вначале квантовую систему, в которой частицы могут иметь только два возможных значения энергии, т. е. систему с двумя дискретными энергетическими уровнями. В такой системе могут совершаться переходы из нормального состояния в возбужденное (при этом система поглощает энергию) и обратно из возбужденного состояния в нормальное (при этом система отдает энергию).

Условием термодинамического равновесия такой системы является равенство

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}},$$

где N_1 и N_2 — число частиц соответственно, на нижнем и верхнем уровнях, E_1 и E_2 — энергия этих уровней.

Если на систему будет падать извне поток электромагнитного излучения с частотой

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h},$$

соответствующей переходу из нормального состояния в возбужденное, то под его действием количество частиц на верхнем уровне будет возрастать до тех пор, пока снова не установится равновесное

состояние. Это состояние устанавливается в результате действия конкурирующих процессов: переходов частиц под действием излучения из нормального состояния в возбужденное и обратного их перехода из возбужденного состояния в нормальное.

Переход частиц из возбужденного состояния в нормальное осуществляется тремя путями (рис. 5.20). Во-первых, частица в возбужденном состоянии может находиться $10^{-7} - 10^{-9}$ сек, после чего она самопроизвольно возвращается в нормальное состояние. Это так называемый *спонтанный переход*. В результате спонтанного перехода излучается квант энергии. Во-вторых, переход частицы из возбужденного состояния в нормальное может происходить путем передачи энергии возбужденной частицы кристаллической решетке в процессе столкновения ее с другими частицами, при этом энергия

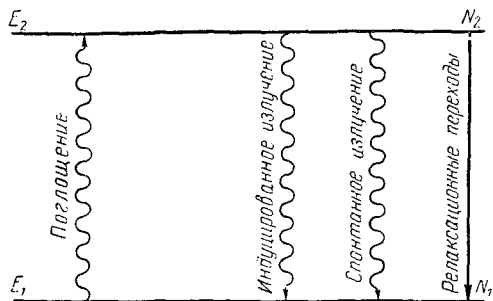


Рис. 5.20

возбуждения переходит в энергию колебаний решетки, что в конечном счете приводит к повышению температуры системы. Такие переходы называются *релаксационными* и характеризуются временем релаксации τ . Время релаксации определяет скорость установления равновесного состояния системы. В-третьих, возможен вынужденный

переход частиц из возбужденного состояния в нормальное. Если мимо возбужденной частицы проходит квант энергии излучения с частотой $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$, то частица (с определенной вероятностью)

излучает квант, тождественный вынуждающему по частоте, фазе, поляризации и направлению распространения. Излучение, связанное с вынужденным переходом частиц из возбужденного состояния в нормальное, называется *индуцированным*. Этот вид излучения играет важную роль в квантовых усилителях и генераторах электромагнитного излучения.

Если система находится в состоянии равновесия с внешним излучением, то число частиц, переходящих за какой-то промежуток времени из нормального состояния в возбужденное (снизу вверх на рис. 5.20), равно числу частиц, возвращающихся за этот же промежуток времени в нормальное состояние (сверху вниз). При увеличении интенсивности падающего на систему излучения количество частиц на верхнем уровне N_2 возрастает, но одновременно нарастает и поток частиц сверху вниз, и в системе устанавливается новое равновесное состояние.

Если в системе имеются только два разрешенных уровня энергии, то самое большее, чего можно добиться в ней, это равенства коли-

чества частиц на верхнем и нижнем уровнях. В этом случае, если пренебречь релаксационными и спонтанными переходами частиц, на каждый поглощенный квант энергии $h\nu$ система будет отзываться излучением такого же кванта. При дальнейшем росте интенсивности падающего излучения поглощение не растет и среда становится «прозрачной» для излучения данной частоты. В этом случае говорят, что достигнуто насыщение.

Если бы в системе удалось каким-либо способом создать такое состояние, при котором число частиц на верхнем уровне N_2 больше числа частиц на нижнем уровне N_1 , то при попадании в эту систему кванта энергии $h\nu = E_2 - E_1$ благодаря индуцированному излучению из нее вылетело бы несколько тождественных квантов, т. е. падающее излучение было бы усилено.

Вероятность перехода с одного энергетического уровня на другой, в результате взаимодействия системы с излучением, пропорциональна числу частиц на уровне, с которого осуществляется переход. Если $N_2 > N_1$, то количество частиц, переходящих с верхнего уровня (излучающих кванты энергии), будет больше, чем число частиц, переходящих с нижнего уровня на верхний (поглощающих кванты энергии).

«Винновником» индуцированного излучения квантов может быть и квант, возникший в системе благодаря спонтанному излучению. Этот квант может вызвать лавину тождественных квантов, т. е. привести к возникновению (генерации) излучения.

Рассмотрим теперь систему с тремя энергетическими уровнями. В такой системе равновесие между разными парами уровней устанавливается с разными скоростями, т. е. времена релаксации для переходов $E_2 \rightarrow E_1$, $E_3 \rightarrow E_1$, $E_3 \rightarrow E_2$ (τ_{21} , τ_{31} , τ_{32} соответственно) могут быть разными. Если, например, $\tau_{21} \gg \tau_{32}$ и $\tau_{21} \gg \tau_{31}$, то отклонение количества частиц на втором уровне N_2 от равновесного значения будет сохраняться после окончания возбуждения системы дольше, чем такое отклонение для количества частиц на третьем уровне N_3 . Уровни, на которых частицы задерживаются дольше, чем на других, называются метастабильными. Очевидно, что метастабильным уровнем может оказаться и третий уровень системы.

Для того чтобы стали возможными усиление и генерация излучения, недостаточно только подобрать систему, имеющую более двух энергетических уровней, необходимо в этой системе создать неравновесное распределение частиц между какими-либо двумя уровнями. Это достигается возбуждением системы внешним источником излучения.

Имеется система с тремя уровнями E_1 , E_2 , E_3 (рис. 5.21). Пусть времена релаксации τ_{31} и τ_{32} велики по сравнению с τ_{21} . Это значит, что равновесие между уровнями $E_3 - E_1$ и $E_3 - E_2$ восстанавливается медленнее, чем между уровнями $E_2 - E_1$. Подвергнем систему действию излучения с частотой

$$\nu_{13} = \frac{E_3 - E_1}{h}$$

и интенсивностью, достаточной для насыщения. В результате релаксационных переходов количество частиц на уровне E_2 становится меньше равновесного (релаксационные переходы сбрасывают частицы с уровня E_2 быстрее, чем они поступают на него с уровня E_3). В то же время количество частиц на уровне E_3 станет больше равновесного (внешнее излучение забрасывает на уровень E_3 частицы с уровня E_1 , и в условиях насыщения поддерживается равенство $N_1 \approx N_3$). Таким образом достигается неравновесное распределение частиц между уровнями E_3 и E_2 . Это и создает возможность усиления и генерации излучения на частоте ν_{32} , соответствующей переходу частиц между уровнями E_3 и E_2 .

Появившийся в системе квант энергии с частотой, равной ν_{32} , вызывает переход возбужденной частицы, мимо которой он пройдет, с уровня E_3 на уровень E_2 , т. е. излучение тождественного себе

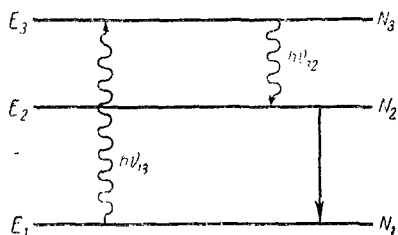


Рис. 5.21

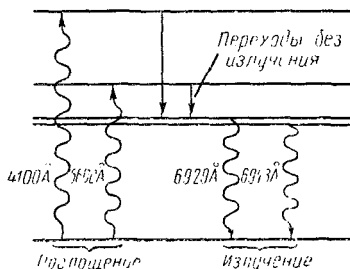


Рис. 5.22

кванта энергии. Появившиеся теперь в системе два кванта энергии вызовут появление новых квантов. Процесс этот может лавиноподобно нарастать до тех пор, пока не восстановится равновесное распределение частиц между уровнями E_3 и E_2 . Если же первичным квантом энергии явился квант, «родившийся» в результате спонтанного перехода частицы между уровнями E_3 и E_2 , то произойдет генерация излучения.

Что же представляет собой реальная квантовая система, используемая в качестве усилителя и генератора световых волн? Такой системой может быть кристалл рубина Al_2O_3 , в котором имеются ионы хрома (несколько сотых долей процента). Источниками световых колебаний, используемых в лазерах, в этом кристалле являются ионы хрома, имеющие в рубине ряд энергетических уровней, из которых используются по существу пять (рис. 5.22). При облучении этого кристалла светом происходит интенсивное поглощение на двух длинах волн 4100 \AA и 5600 \AA . В результате этого поглощения ионы хрома переходят на соответствующие уровни, с которых они благодаря релаксационным переходам (без излучения) опускаются на два очень близких друг к другу метастабильных уровня. Между метастабильными уровнями и нормальными уровнями создается

неравновесное (инверсное) распределение ионов. Индуцированное излучение возникает при вынужденном переходе ионов хрома с метастабильных уровней в нормальное состояние. При этом излучается красный свет главным образом с длиной волны 6943 Å.

Для того чтобы возбудить ионы хрома в рубине, достаточно было бы монохроматического источника света (или, как его еще называют, генератора накачки), излучающего свет с длинами волн 4100 или 5600 Å (рис. 5.22). Но таких источников света нет, и потому возбуждение производится лампами с широким спектром световых волн. Большая часть энергии этих ламп пропадает бесполезно, вызывая лишь нагрев кристалла и самой лампы. Для уменьшения нагрева лампы работает в импульсном режиме.

На рис. 5.23 изображена схема одного из квантовых генераторов света. В нем использован кристалл рубина в виде стержня, торцы которого покрыты зеркальными слоями: с одной стороны полупрозрачным, с другой — непрозрачным. Источником возбуждения (генератором накачки) является спиральная лампа-вспышка. Роль зеркал на торцах рубинового стержня очень важна.

Пусть в некоторый момент времени один из возбужденных ионов спонтанно излучил фотон с частотой, соответствующей переходу с метастабильного уровня на нормальный, и пусть этот фотон распространяется в направлении оси стержня, т. е. перпендикулярно поверхности зеркал.

На своем пути этот фотон вызовет образование тождественных фотонов, и к зеркалу подойдут уже несколько фотонов, часть из них отразится обратно в кристалл. Отражаясь от торцовых зеркал кристалла, фотоны многократно пролетают мимо возбужденных ионов хрома, вызывая появление все новых и новых фотонов (нарастает лавина фотонов). Фотонная лавина будет нарастать до тех пор, пока все фотоны, появившиеся за время прохождения лавины от полупрозрачного зеркала до непрозрачного и обратно, не будут выходить наружу. После этого установится стационарный процесс излучения, возникнет мощный импульс света.

Когда в кристалле рубина возникают фотоны, направление распространения которых не параллельно оси стержня, то они легко покидают кристалл через его боковые поверхности. Если же из-за полного внутреннего отражения они и не выйдут из кристалла, то потери их в результате многократного отражения от боковых стенок больше, чем от торцевых зеркал. Поэтому, если такие фотоны и вызовут индуцированное излучение, оно окажется много слабее, чем излучение, параллельное оси стержня. В результате основное излучение, возникающее в кристалле в направлении оси стержня, обладает большой мощностью.

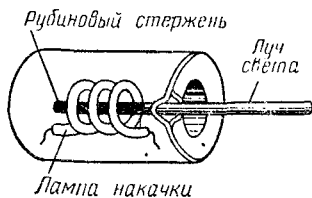


Рис. 5 23

Выходящий из квантового генератора луч света оказывается все-таки не строго параллельным. Объясняется это тем, что с уменьшением угла между направлением распространения фотонов и осью стержня уменьшаются их потери. Поэтому выходящий из кристалла луч содержит и фотоны, распространяющиеся не строго параллельно оси. Угол расходимости луча, выходящего из квантового генератора, измеряется в настоящее время долями минуты. Если направить на Луну луч света от современного квантового генератора, до диаметр светового пятна на ней составит несколько сотен метров.

Благодаря острой направленности и монохроматичности луча, создаваемого квантовым генератором, в нем достигается чрезвычайно высокая концентрация световой энергии. Мощность излучения достигает величины 100 *Мвт*, так как длительность светового импульса порядка нескольких микросекунд. Это открывает широкие перспективы развития связи, локации и навигации с помощью новых приборов, особенно при космических полетах.

Нужно заметить, что на том же принципе получают усиление и генерацию не только световых волн, но и электромагнитных волн радиодиапазона. Усилители и генераторы радиоволн, основанные на этом принципе, называются мазерами.

§ 11. ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЙ ПЕРЕХОД

Электронно-дырочный переход, или как его называют $p-n$ -переход образуется на границе между полупроводниками с дырочной (p -типа) и электронной (n -типа) проводимостью. Он является основным элементом во многих полупроводниковых приборах,

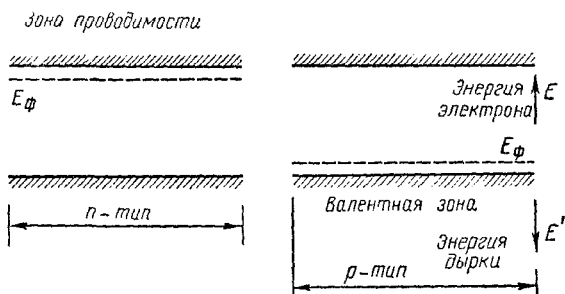


Рис. 5.24

и поэтому прежде, чем рассматривать принцип действия этих приборов, рассмотрим свойства самого $p-n$ -перехода; $p-n$ -переход не может быть образован в случае прижимного контакта двух кристаллов, отличающихся знаком свободных носителей заряда.

Он представляет собой некоторую область внутри кристалла на границе между двумя его частями с разным типом проводимости

Но для того, чтобы рассмотреть процессы, ведущие к образованию $p-n$ -перехода, представим себе, что создание идеального электрического контакта между кристаллами возможно путем простого их соприкосновения.

Если между двумя кристаллами с проводимостями p - и n -типа (рис. 5.24) нет контакта и электроны не могут переходить из одного в другой, то уровни Ферми в них расположены на разной высоте: в полупроводнике p -типа — ближе к валентной зоне, а в полупроводнике n -типа — ближе к зоне проводимости. Оба кристалла электрически нейтральны в любом участке своего объема, так как заряды ионизированных атомов полностью нейтрализованы зарядами противоположного знака свободных носителей заряда в них.

В кристалле p -типа основными носителями заряда являются дырки, которые в основном образуются благодаря наличию в кристалле акцепторной примеси. Неосновными носителями в таком кристалле являются электроны, которые образуются за счет собственных атомов кристалла. В кристалле n -типа основными носителями заряда являются электроны, которые образуются благодаря наличию донорной примеси. Неосновными носителями здесь являются дырки, которые образуются за счет собственных атомов кристалла.

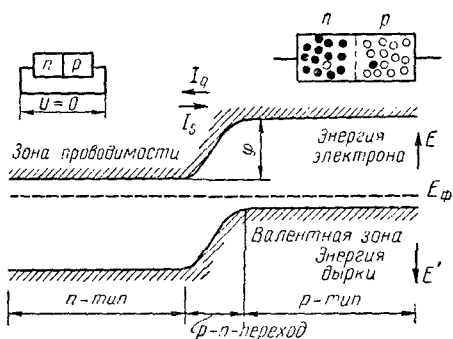


Рис. 5.25

Если между обоими кристаллами создан электрический контакт, и свободные носители заряда получают возможность переходить из одного кристалла в другой, то кристаллы образуют единую систему и уровни Ферми в них устанавливаются на одинаковой высоте. Это приводит к тому, что энергетические зоны в обоих кристаллах смещаются относительно друг друга и в области контакта образуется потенциальный барьер (рис. 5.25), высота которого равна $\phi = q_e U_k$, где U_k — контактная разность потенциалов.

Возникновение контактного поля и образование потенциального барьера происходит в результате следующих процессов. При создании контакта между кристаллами через него устремляются из одного кристалла в другой диффузионные потоки свободных электронов и дырок. В кристалле p -типа концентрация дырок значительно больше, чем в кристалле n -типа и потому из первого во второй будут переходить преимущественно дырки. По той же причине из кристалла n -типа в кристалл p -типа будут преимущественно переходить электроны. Электроны, перешедшие из кристалла n -типа

в кристалл p -типа, рекомбинируют здесь с дырками. Рекомбинация происходит в тонком слое этого кристалла, прилегающем к границе кристаллов. В результате рекомбинации отрицательный заряд ионов акцепторной примеси в этом слое не компенсируется теперь положительным зарядом дырок и весь слой заряжается отрицательно. В кристалле n -типа в результате рекомбинации электронов с перешедшими сюда из кристалла p -типа дырками пограничный слой заряжается положительно потому что положительный заряд ионов в донорной примеси не компенсируется отрицательным зарядом свободных электронов. В области контакта образуется двойной электрический слой объемных зарядов, а следовательно, контактное электрическое поле, напряженность которого направлена от кристалла n типа к кристаллу p -типа. Приконтактная область обладает большим электрическим сопротивлением, так как концентрация свободных носителей заряда в ней очень мала. Эта приконтактная область и является $p-n$ переходом.

Электрическое поле, возникшее в области $p-n$ перехода, препятствует дальнейшему переходу основных носителей заряда через контакт.

В условиях равновесия через контакт переходят только те свободные носители энергия которых больше высоты потенциального барьера. Концентрация свободных электронов, способных преодолеть потенциальный барьер в кристалле n -типа будет равна

$$n_1 = ne^{-\frac{\varphi}{kT}}, \quad (5.44)$$

где n — концентрация свободных электронов в кристалле n -типа. Концентрация свободных дырок, способных преодолеть потенциальный барьер в кристалле p -типа будет равна

$$p_1 = pe^{-\frac{\varphi}{kT}}, \quad (5.45)$$

где p — концентрация свободных дырок в кристалле p -типа. Поток основных носителей заряда через $p-n$ переход представляет собой диффузионный ток I_d (рис. 5.25). Одновременно с движением основных носителей заряда, через $p-n$ переход движутся неосновные носители, причем их поток противоположен потоку основных носителей (электроны переходят из кристалла p -типа в кристалл n -типа, а дырки — в противоположном направлении). Неосновные носители заряда не встречают потенциального барьера в области $p-n$ перехода, наоборот, если благодаря тепловому движению неосновной носитель заряда попадет в область $p-n$ перехода, то электрическое поле в нем способствует его движению из одного кристалла в другой. Поток неосновных носителей через $p-n$ переход создает дрейфовый ток I_s . В условиях равновесия токи I_d и I_s по абсолютной величине равны, а так как они направлены в противоположные стороны, то результирующий ток через переход $I = I_d + I_s = 0$.

Внешнее напряжение, приложенное к $p-n$ -переходу, нарушает равновесие, а следовательно, результирующий ток через $p-n$ -переход в этом случае не будет равен нулю ($I \neq 0$). Внешнее напряжение будем считать положительным ($U > 0$), если потенциал кристалла p -типа больше (положительнее), чем кристалла n -типа. В этом случае внешнее электрическое поле в $p-n$ -переходе направлено против контактного, а следовательно, уменьшает напряженность его и уменьшает высоту потенциального барьера. Внешнее напряжение будем считать отрицательным ($U < 0$), если потенциал кристалла n -типа больше (положительнее), чем потенциал кристалла p -типа. В этом случае внешнее электрическое поле направлено так же, как и контактное, а следовательно, увеличивает высоту потенциального барьера. Положительное внешнее напряжение называют также прямым, а отрицательное — обратным.

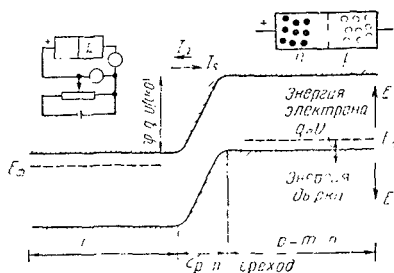


Рис 5.26

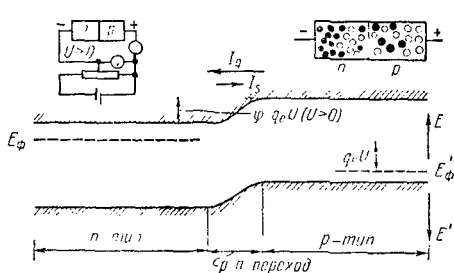


Рис. 5.27

Когда к $p-n$ -переходу приложено обратное напряжение ($U < 0$), высота потенциального барьера увеличивается на величину $|q_e U|$ (рис. 5.26). Это еще больше затрудняет переход основных носителей заряда через контакт. Концентрации свободных носителей, способных преодолеть потенциальный барьер $\varphi + |q_e U|$ станут равными

$$n_1 = n e^{-\frac{\varphi + |q_e U|}{kT}}, \quad p_1 = p e^{-\frac{\varphi + q_e U}{kT}}.$$

Диффузионный ток I_d уменьшится, а дрейфовый ток I , останется практически без изменений, поэтому результирующий ток через $p-n$ -переход I не будет равен нулю. Через переход пойдет ток $I = I_d - I_c$, который называется обратным током. При увеличении обратного напряжения сила этого тока стремится к величине $-I_c$, так как диффузионный ток I_d при этом стремится к нулю. Обратный ток через $p-n$ -переход при комнатной температуре очень мал, так как он обусловлен концентрацией неосновных носителей заряда.

Когда к $p-n$ -переходу приложено прямое напряжение ($U > 0$), высота потенциального барьера уменьшается на величину $|q_e U|$

(рис. 5.27). При этом концентрации свободных носителей заряда, способных преодолеть этот барьер, увеличатся и станут равными

$$n_1'' = ne^{-\frac{\varphi - |q_e U|}{kT}}, \quad p_1'' = pe^{-\frac{\varphi - |q_e U|}{kT}}.$$

Результирующий ток через $p-n$ -переход I , который в этом случае называется прямым, с ростом прямого напряжения будет расти экспоненциально.

Зависимость тока через $p-n$ -переход от приложенного к нему напряжения называется его вольтамперной характеристикой. Уравнение этой характеристики имеет такой вид

$$I = I_s \left(e^{\frac{q_e U}{kT}} - 1 \right), \quad (5.46)$$

где U — внешнее напряжение, приложенное к $p-n$ -переходу с учетом знака, I_s — значение, к которому стремится обратный ток при увеличении (по абсолютной величине) обратного напряжения.

При комнатной температуре ($kT \approx 0,025$ эВ), при обратном напряжении

$U = -0,1$ в, $e^{\frac{q_e U}{kT}} = e^{-4} < 0,02$ и поэтому в выражении (5.46) можно пренебречь экспонентой в скобках по сравнению с единицей и $I = -I_s$. При прямом

напряжении $U = +0,1$ в, $e^{\frac{q_e U}{kT}} = e^4 > 50$ и поэтому в выражении (5.46) можно пренебречь единицей по сравнению с экспонентой и прямой ток растет экспоненциально.

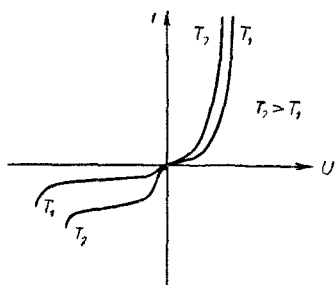


Рис. 5.28

Вольтамперная характеристика $p-n$ -перехода нелинейна (рис. 5.28), следовательно, он обладает свойством односторонней проводимости: обладает очень большим сопротивлением при одном (обратном) направлении внешнего электрического поля и очень малым сопротивлением при другом (прямом) направлении внешнего электрического поля. При повышении температуры прямой ток через $p-n$ -переход возрастает, но незначительно, так как он зависит от концентрации основных носителей заряда. Концентрации основных носителей заряда (n и p) при комнатной температуре растут незначительно, потому что они близки к примесному насыщению. Обратный же ток с повышением температуры растет быстро, так как он зависит от концентрации неосновных носителей, а она растет с повышением температуры экспоненциально в соответствии с выражением (5.19).

§ 12. ЕМКОСТЬ $p-n$ -ПЕРЕХОДА

Вопрос о емкости $p-n$ -перехода представляет несомненный интерес в связи с тем, что приборы, в основе действия которых лежат свойства $p-n$ -перехода, работают в цепях переменного тока. $p-n$ -переход можно рассматривать как систему двух проводников, разделенных слоем с очень малой концентрацией свободных носителей заряда, т. е. слоем диэлектрика. Таким образом $p-n$ -переход представляет собой конденсатор. Если граница между областями кристалла с $p-n$ -типами проводимости имеет площадь S и если толщина слоя объемного заряда x повсюду одинакова, то емкость такого конденсатора будет равна

$$C_{\text{зар}} = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{x}. \quad (5.47)$$

Эта емкость называется зарядной емкостью $p-n$ -перехода. Ширина $p-n$ -перехода в равновесном состоянии зависит от концентрации примесей в полупроводнике N_a и N_d . По условиям электрической нейтральности полупроводника с $p-n$ -переходом следует, что абсолютные величины объемных зарядов ионизированных атомов примесей по обе стороны границы должны быть равны, поэтому

$$N_a x_a = N_d x_d, \quad (5.48)$$

где x_a и x_d — толщины слоев объемного заряда в p - и n -областях кристалла соответственно ($x_a + x_d = x$).

Общая толщина $p-n$ -перехода тем больше, чем меньше концентрация примесей. Из выражения (5.48) следует, что при $N_a = N_d$, $x_a = x_d$, т. е. область объемного заряда занимает одинаковую толщину в p - и n -областях кристалла. Если, например $N_a > N_d$, то $x_d > x_a$, а это значит, что область объемного заряда большей своей частью лежит в полупроводнике с меньшей концентрацией примеси. Ширина $p-n$ -перехода зависит от величины внешнего напряжения, приложенного к нему: увеличение обратного напряжения (по абсолютной величине) увеличивает эту ширину, а увеличение прямого напряжения уменьшает ее. Таким образом, ширина $p-n$ -перехода зависит от концентрации и распределения примесей, величины и направления внешнего напряжения.

Вычислить ширину $p-n$ -перехода в общем случае не удастся, но для некоторых частных случаев это возможно. Если между p - и n -областями кристалла существует резкая граница, то ширина $p-n$ -перехода определяется формулой

$$x_1 = \sqrt{\frac{2(U_k - U)\epsilon\epsilon_1}{q_e N_{np}}}, \quad (5.49)$$

где U_k — контактная разность потенциалов, U — внешнее напряжение, ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, N_{np} — концентрация примеси

в той области кристалла, где она значительно больше, чем в другой (в этом случае удается получить резкий переход).

Для плавного перехода, когда концентрация примесей в области $p-n$ -перехода изменяется в направлении, нормальном к границе p - и n -областей линейно, ширина $p-n$ -перехода вычисляется по формуле

$$x_2 = \sqrt[3]{\frac{12(U_k - U)\epsilon\epsilon_0}{q_e \text{grad } N_{np}}}. \quad (5.50)$$

Для емкости резкого $p-n$ -перехода мы получим формулу, если выражение (5.49) подставим в уравнение (5.47):

$$C_1 = S \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 q_e N_{np}}{2(U_k - U)}}. \quad (5.51)$$

Для емкости плавного $p-n$ -перехода после подстановки выражения (5.50) в уравнение (5.47) имеем

$$C_2 = S \sqrt[3]{\frac{(\epsilon\epsilon_0)^2 q_e \text{grad } N_{np}}{12(U_k - U)}}. \quad (5.52)$$

Емкость $p-n$ -перехода определяется не только его зарядной емкостью. Она связана еще с очень интересным и важным процессом *инжекции* (введения) неравновесных носителей заряда в полупроводник. Когда через $p-n$ -переход идет прямой ток, то из p -области в n -область переходят дырки, а из n -области в p -область — электроны. Но до этого концентрации дырок в n -области p_n и электронов в p -области n_p были невелики. В результате протекания прямого тока эти концентрации

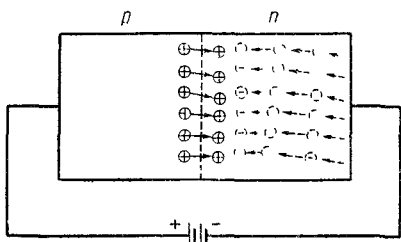


Рис 5 29

резко возрастают и равновесие в полупроводнике нарушается. Этот процесс и называется *инжекцией* неравновесных носителей заряда.

Рассмотрим последствия, к которым приводит инжекция неравновесных носителей заряда, на примере инжекции дырок в n -область полупроводника. Дырки, инжестированные из p -области в n -область, вносят туда избыточный положительный заряд. Этот заряд создает в n -области электрическое поле, которое приводит в движение основные носители заряда — электроны. Электроны, стремясь скомпенсировать положительный заряд дырок, устремляются из объема n -области полупроводника навстречу дыркам. Это, в свою очередь, уменьшает концентрацию электронов в соседних областях, т. е. нарушает их электрическую нейтральность (рис. 5.29).

Для восстановления электрической нейтральности из контакта в n -область входят электроны в таком количестве, чтобы их суммарный заряд восстановил нейтральность n -области полупроводника. Так как заряды электронов и дырок равны по величине, то количество электронов, входящих в полупроводник из внешнего контакта, должно равняться количеству инжектированных дырок. Аналогичные процессы наблюдаются и в p -области полупроводника, когда в нее инжектируются из n -области электроны.

Таким образом, изменение напряжения на $p - n$ -переходе приводит к изменению концентрации неравновесных носителей заряда по обе стороны перехода, т. е. к изменению заряда по обе его стороны. Но изменение заряда, вызванное изменением напряжения, можно рассматривать как результат действия некоторой емкости

$$C_{\text{диф}} = \frac{\Delta q}{\Delta U}.$$

Эта емкость называется *диффузионной емкостью*. Называется она так потому, что появляется за счет изменения диффузионного тока через переход.

Величина диффузионной емкости тем больше, чем больше ток через $p - n$ -переход. Она также *зависит от времени жизни неосновных носителей заряда в полупроводнике*. Неосновной носитель, введенный в полупроводник в течение некоторого времени, будет в нем существовать, двигаясь внутри него. Время, прошедшее от момента появления неосновного носителя до момента его рекомбинации, называется временем жизни. Чем больше время жизни инжектированного неосновного носителя, тем дольше он будет нарушать нейтральность полупроводника, тем больше будет при данном токе через $p - n$ -переход заряд, созданный неравновесными носителями заряда, а следовательно, тем больше будет диффузионная емкость $p - n$ -перехода. Полная емкость $p - n$ -перехода определяется суммой зарядной и диффузионной емкостей

$$C = C_{\text{зар}} + C_{\text{диф}}.$$

Время жизни неосновных носителей, а также расстояние, на которое они могут распространиться в полупроводнике (диффузионная длина), оказывают большое влияние на частотные характеристики полупроводниковых приборов, в основе действия которых лежат свойства $p - n$ -перехода. Выпрямляющие свойства $p - n$ -перехода при повышении частоты приложенного напряжения в значительной степени зависят от времени жизни неосновных носителей заряда. Если время жизни неосновных носителей окажется больше, чем полупериод внешнего напряжения, то инжектированные неосновные носители за время положительного полупериода напряжения не успевают рекомбинировать и во время отрицательного полупериода втягиваются через $p - n$ -переход обратно, увеличивая тем самым обратный ток.

С инжекцией неосновных носителей заряда связано действие полупроводниковых лазеров, созданных в последнее время. Рекомбинация инжектированных неосновных носителей заряда с основными сопровождается излучением квантов энергии. При соответствующих условиях эти кванты являются фотонами инфракрасного излучения. В результате кратковременного пропускания электрического тока большой величины в лазере возникает мощный световой импульс. Особенностью полупроводниковых лазеров является очень высокий к. п. д. преобразования электрической энергии в световую ($\sim 90\%$).

Изучение процессов инжекции неосновных носителей и емкости $p-n$ -перехода, помимо большого практического интереса, важно и с точки зрения изучения структуры $p-n$ -перехода и механизма выпрямления переменного тока.

§ 13. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ $p-n$ -ПЕРЕХОДОВ

В настоящее время $p-n$ -переход получают тремя способами. Первый способ получения $p-n$ -перехода иллюстрируется рис. 5.30, а, б и в.

На поверхности кристалла германия n -типа помещается кусочек индия, и оба они нагреваются в печи в атмосфере водорода до температуры $\sim 770^\circ \text{K}$. Температура плавления германия 1215°K ,

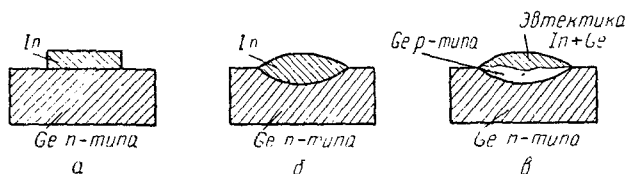


Рис. 5.30

индия 428°K . В печи индий расплавляется, и в нем растворяется германий. По мере повышения концентрации германия в сплаве индий-германий температура плавления сплава повышается, расплав проникает на некоторую глубину в кристалл германия. В слое расплава, прилегающем к кристаллу, образуется насыщенный раствор индия в германии. Этот слой при дальнейшем медленном охлаждении кристаллизуется в монокристалл, ориентированный так же, как и основной кристалл германия; $p-n$ -переход образуется на границе между расплавом и основным кристаллом. Полученный этим способом переход называют *сплавным*.

Второй способ получения $p-n$ -перехода в кристалле основан на диффузии примеси в полупроводник из газовой фазы. На рис. 5.31 изображена схема установки для получения $p-n$ -перехода этим способом. Кристалл полупроводника с определенным типом про-

димости 1 и примесь 2, создающая в полупроводнике носители противоположного знака помещаются в герметическую ампулу, заполненную инертным газом. Ампула помещается в печь 3 и нагревается до температуры на 100—200° К ниже температуры плавления полупроводника. Примесное вещество при этом испаряется, и атомы его диффундируют с поверхности внутрь кристалла полупроводника, в результате на некотором расстоянии от поверхности образуется $p-n$ -переход. Такой $p-n$ -переход называют *диффузионным*.

Третий способ получения $p-n$ -перехода называется эпитаксиальным. Сущность его состоит в том, что на поверхности полупроводникового монокристалла с определенным типом проводимости осаждается тонкий слой того же полупроводника, но с примесями,

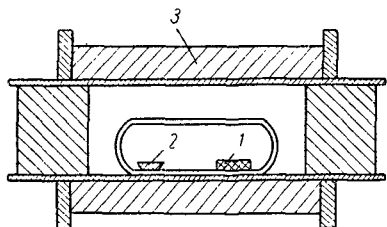


Рис. 5.31

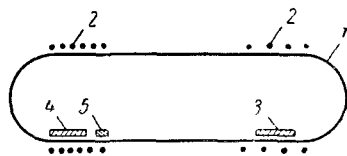
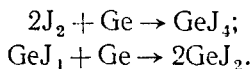


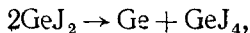
Рис. 5.32

создающими в нем проводимость (носители заряда) противоположного знака. Если кристаллическое строение слоя повторяет строение кристалла, на который происходит осаждение, слой называется *эпитаксиальным*.

На рис. 5.32 изображена одна из возможных схем установки для получения $p-n$ -перехода в германии эпитаксиальным способом. В герметически запаянной ампуле 1 с помощью нагревателя 2 создаются две температурных зоны. В зоне, в которой поддерживается более низкая температура (300—400° С), помещается кристалл германия p -типа (подложка) 3. В другом конце ампулы, где температура более высокая (500—700° С), помещается источник 4 — кристалл, представляющий собой твердый раствор донорной примеси (As, P или Sb) в германии и кристалл иода 5. При указанных температурах иод возгоняется и вступает во взаимодействие с германием по следующей схеме:



GeJ_2 , распространяясь внутри ампулы, попадает в низкотемпературную зону, где разлагается



и выделившийся при этом германий осаждается на подложке 3 и на стенках ампулы. GeJ_4 в газообразном состоянии принимает участие в дальнейшем процессе переноса германия. Одновременно с переносом германия на подложку переносятся из источника 4 примеси. При соответствующих режимах процесса на кристалле (подложке) образуется эпитаксиальный слой германия с проводимостью n -типа, а на границе между ними образуется p — n -переход.

§ 14. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ДИОДЫ

Выпрямляющие свойства p — n -перехода используются для получения полупроводниковых диодов.

Первыми по времени создания полупроводниковыми диодами были купроксные, или меднозакисные. Устройство купроксного диода схематически показано на рис. 5.33. Поверхность пластины из чистой меди 1 в результате нагревания покрывается тонким слоем окиси меди 2. На поверхность окиси меди наносится контактный слой 3 из свинца или никеля (верхний электрод). Слой окиси меди, прилегающий к медной пластине, содержит избыточные, по отношению к стехиометрическому составу, атомы меди и потому обладает

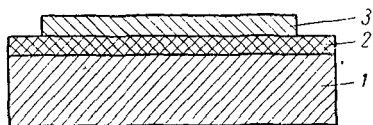


Рис. 5.33



Рис. 5.34

электронной проводимостью. Наружный слой окиси меди содержит в избытке атомы кислорода и обладает дырочной проводимостью. Между этими слоями образуется p — n -переход. На рис. 5.34 изображено устройство селенового диода. Пластина металла (алюминия или стали) 1 покрывается слоем другого металла 2, обеспечивающего хороший контакт с селеном, например, висмутом. Далее наносится слой селена 3 с примесью нескольких тысячных долей процента галогенов (Cl или Br). Последние вводятся в селен для увеличения прямого тока через диод. Далее на поверхность селена наносится верхний электрод 4 из сплава Bi, Pb, Cd. В результате последней операции в селене образуется p — n -переход. После всего этого селеновый диод подвергается формовке в целях улучшения его выпрямительных свойств. Формовка производится путем более или менее длительной подачи на диод напряжения в запирающем направлении. Прямым направлением для селенового диода такого типа является направление, соответствующее положительному полюсу источника на основе (пластинке с селеном), отрицательный — на верхнем электроде.

Область применения купроксных и селеновых диодов ограничена выпрямлением токов низкой частоты. Они имеют сравнительно невысокий к. п. д. (60—70%), но благодаря хорошо освоенной технологии их изготовления очень широко распространены. В последнее время купроксные и селеновые диоды вытесняются германиевыми и особенно кремниевыми, эксплуатационные качества которых значительно выше. К. п. д. этих диодов достигает 99%, плотность выпрямленного тока — до нескольких сот ампер на квадратный сантиметр, обратное напряжение — до 300—400 в. Максимально допустимая рабочая температура для германиевых диодов $\pm 60 \div \pm 80^\circ \text{C}$, для кремниевых $\pm 120 \div 130^\circ \text{C}$. В настоящее время интенсивно ведутся работы по созданию диодов с более высокой рабочей температурой. Получены, в частности, диоды на основе двуокиси титана (TiO_2), которые могут работать при температурах до $\pm 250^\circ \text{C}$.

Полупроводниковые диоды имеют ряд несомненных преимуществ перед вакуумными. К этим преимуществам относятся малые габариты, большая механическая прочность (они выдерживают статические перегрузки до 150 г и вибрационные — до 12 г), более продолжительный срок службы (до 100 000 ч), малая мощность рассеяния, отсутствие нагреваемого катода и некоторые другие. К недостаткам полупроводниковых диодов в настоящее время нужно отнести невысокую рабочую температуру.

§ 15. ТУННЕЛЬНЫЕ ДИОДЫ

Свое название эти диоды получили благодаря тому, что в основе их действия лежит туннельный эффект проникновения электронов через потенциальный барьер в области $p-n$ -перехода.

Основным элементом туннельного диода является, как и у обычных диодов, $p-n$ -переход. Но $p-n$ -переход туннельных диодов имеет своеобразную структуру. Прежде всего этот переход образован на границе электронной и дырочной областей кристалла с большой концентрацией доноров и акцепторов соответственно. Благодаря этому ширина $p-n$ -перехода (гл. 5 § 12) в туннельных диодах очень мала. Так как концентрация примесей в туннельном диоде велика, примесные уровни в нем расщепляются в энергетическую зону, которая из-за близости к разрешенной энергетической зоне основных атомов кристалла сливается с ней. Донорные уровни расщепляются в зону, перекрывающуюся с зоной проводимости в n -области кристалла, акцепторные — в зону, перекрывающуюся с валентной зоной в p -области кристалла. Ширина запрещенной зоны в результате этого уменьшается.

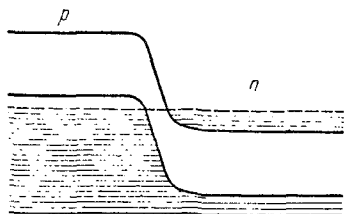


Рис. 5.35

При слиянии примесных и основных энергетических зон уровень Ферми располагается внутри разрешенной зоны: в p -области на некотором расстоянии вниз от потолка валентной зоны, в n -области — вверх от дна зоны проводимости. В результате этого дно зоны проводимости p -области полупроводника оказывается ниже потолка валентной зоны p -области. Энергетическая схема $p-n$ -перехода туннельного диода изображена на рис. 5.35. Часть электронов в зоне проводимости электронного полупроводника располагается на уровнях с энергиями, равными энергиям электронов в валентной зоне дырочного полупроводника. Аналогично часть электронов в валентной зоне дырочного полупроводника располагается на уровнях с энергиями, равными энергиям электронов

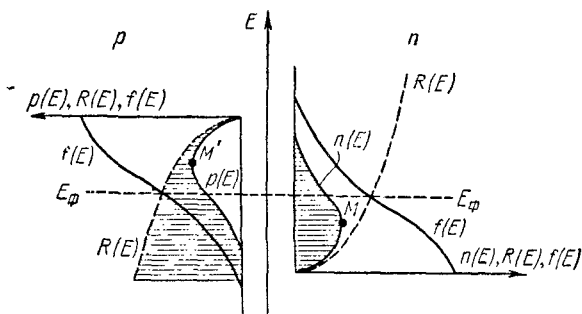


Рис 5.36

в зоне проводимости электронного полупроводника. Небольшая ширина $p-n$ -перехода делает возможным проникновение электронов через этот переход благодаря туннельному эффекту. Но для того, чтобы электроны могли пройти через барьер, недостаточно только небольшой ширины $p-n$ -перехода. Для этого необходимо, чтобы против занятого электроном энергетического уровня по одну сторону $p-n$ -перехода был свободный энергетический уровень по другую его сторону.

Чтобы разобраться в том, как выполняется это последнее условие, рассмотрим распределение электронов по энергетическим уровням в полупроводнике. На рис. 5.36 в увеличенном виде дана часть энергетической схемы $p-n$ -перехода туннельного диода (та ее часть, которая расположена вблизи уровня Ферми по обе стороны $p-n$ -перехода) в отсутствие внешнего напряжения. По оси ординат на схеме откладывается энергия электронов E в полупроводнике. По оси абсцисс откладываются три величины: $f(E)$ — функция Ферми, определяющая вероятность заполнения электронами уровня с энергией E (в силу большой концентрации электронов в полупроводнике электронный газ в нем вырожден), $R(E)$ — концентрация разрешенных энергетических уровней электронов, $n(E)$ —

концентрация электронов на этих уровнях, $p(E)$ — концентрация дырок (или свободных уровней электронов).

В условиях равновесия уровни Ферми E_F в электронном и дырочном полупроводнике совпадают. В этих условиях вероятность перехода электронов из электронного полупроводника на свободные уровни дырочного полупроводника равна вероятности такого же перехода электронов из дырочного полупроводника в электронный. Против уровней, на которых концентрация электронов по одну сторону p — n -перехода велика, мало свободных уровней по другую сторону перехода, и наоборот, против уровней, на которых

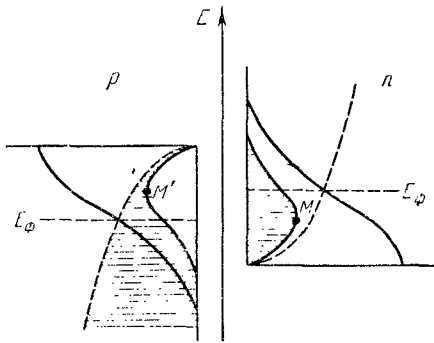


Рис. 5.37

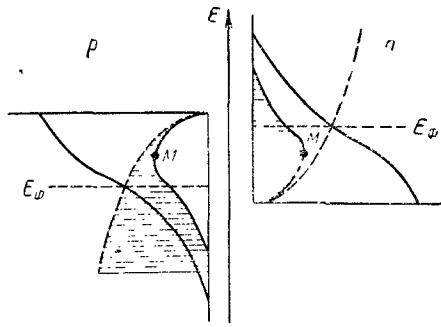


Рис. 5.38

концентрация электронов невелика, находится много свободных уровней.

Ширина (по оси абсцисс) заштрихованных горизонтальными линиями участков даст концентрацию электронов соответствующих энергий. Ширина незаштрихованных участков между вертикалью и кривой $R(E)$ даст концентрацию свободных от электронов уровней.

Равная вероятность перехода электронов через p — n -переход слева направо и справа налево, как и следовало ожидать, ведет к тому, что в условиях равновесия ток через переход равен нулю.

Если к p — n -переходу приложено напряжение в прямом направлении, то высота потенциального барьера уменьшится: потолок валентной зоны дырочного полупроводника и дно зоны проводимости электронного полупроводника сблизятся (рис. 5.37). Количество электронов, переходящих справа налево станет больше, чем слева направо, так как против уровней с большей концентрацией электронов справа расположатся слева уровни с малой концентрацией электронов. В то же время уровни с большой концентрацией электронов слева располагаются против уровней справа, на которых концентрация электронов велика. В результате через p — n -переход пойдет так называемый туннельный ток.

При увеличении прямого напряжения туннельный ток будет расти до тех пор, пока смещение энергетических зон не достигнет такого состояния, при котором против точки M , соответствующей максимальной концентрации занятых уровней в электронном полупроводнике, окажется точка M' , соответствующая максимальной концентрации свободных уровней в дырочном полупроводнике (рис. 5.38).

При дальнейшем увеличении прямого напряжения туннельный ток будет уменьшаться и станет равным нулю тогда, когда дно зоны проводимости электронного полупроводника расположится на одном уровне с потолком валентной зоны дырочного полупроводника.



Рис. 5.39

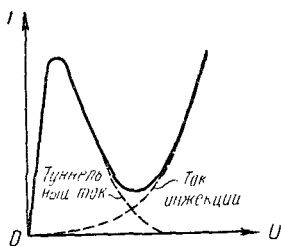


Рис. 5.40

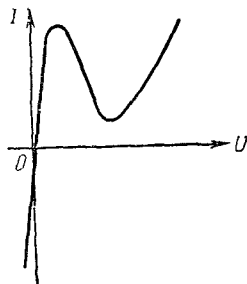


Рис. 5.41

Кривая зависимости туннельного тока от прямого напряжения изображена на рис. 5.39.

Наряду с туннельным током, через $p-n$ -переход при прямом напряжении будет идти ток, обусловленный переходом основных носителей через $p-n$ -переход, как в обычных диодах (ток инжекции). Этот ток возрастает с увеличением прямого напряжения. В результате прямая ветвь вольтамперной характеристики туннельного диода имеет вид, изображенный на рис. 5.40.

При наложении на $p-n$ -переход туннельного диода обратного напряжения возрастает вероятность перехода электронов слева направо и уменьшается вероятность перехода их справа налево. Результатом этого является резкое нарастание обратного тока. Таким образом, туннельный диод не обладает свойством односторонней проводимости, более того, его сопротивление в обратном направлении меньше, чем сопротивление в прямом направлении. Полная вольтамперная характеристика туннельного диода дана на рис. 5.41. Наличие падающего участка вольтамперной характеристики (участка отрицательного сопротивления) дает возможность использовать его для усиления и генерирования колебаний.

Следует отметить, что туннельный диод работает при напряжении в несколько десятых долей вольта, мощность, потребляемая им,

незначительна, и потому он является очень перспективным для применения в схемах, где потребление энергии от источников питания должно быть ограничено (вычислительные машины, бортовая аппаратура летательных аппаратов).

Лучшими материалами для туннельных диодов считаются GaAs и InSb.

§ 16. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТРИОДЫ (ТРАНЗИСТОРЫ)

Комбинация двух близко расположенных друг к другу $p-n$ -переходов в одном кристалле полупроводника представляет собой плоскостной полупроводниковый триод (английское название транзистор). Полупроводниковый триод может осуществлять усиление и генерирование электрических сигналов и выполняет ряд других функций. Полупроводниковые триоды обладают примерно теми же преимуществами и недостатками, по сравнению с вакуумными приборами, что и полупроводниковые диоды.

Различают два типа плоскостных полупроводниковых триодов $p-n-p$ -типа и $n-p-n$ -типа, которые различаются последовательностью чередования в монокристалле полупроводников областей с различным типом проводимости (n и p).

На рис. 5.42, *a* изображена схема устройства сплавного триода типа $p-n-p$, на рис. 5.42, *б* — схема устройства диффузионного триода типа $n-p-n$.

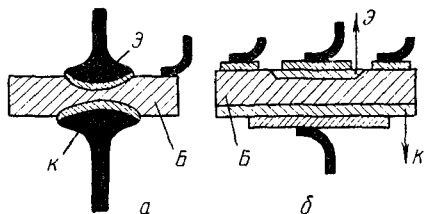


Рис. 5.42

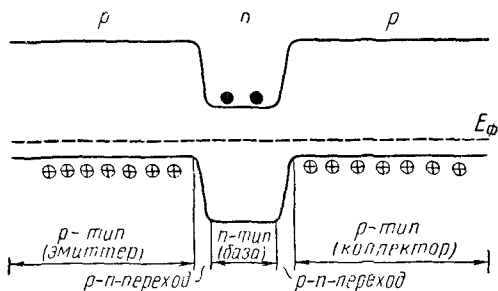


Рис. 5.43

Обозначения на рисунках следующие: Э — эмиттер, К — коллектор, Б — база.

Энергетическая схема триода в отсутствие внешнего напряжения изображена на рис. 5.43.

При работе триода на $p-n$ -переход эмиттер-база подается небольшое постоянное напряжение (десятые доли вольта) в прямом (пропускном) направлении, а

на переход коллектор-база — постоянное напряжение (от нескольких вольт до десятков вольт) в обратном направлении.

Рассмотрим работу триода, включенного по схеме, приведенной в верхней части рис. 5.41. Такая схема включения называется

схемой «с общей базой». Под действием э. д. с. батареи, включенной в цепь эмиттера, из эмиттера в базу через $p-n$ -переход устремляется поток дырок, создающий ток эмиттера $I_э$. Дырки, попавшие в базу, диффундируют в ней по всем направлениям (электрическое поле в базе очень слабое), при этом часть из них рекомбинирует с основными носителями заряда в базе — электронами, остальные, дойдя до коллекторного $p-n$ -перехода, устремляются через него в коллектор, создавая коллекторный ток.

При изготовлении триода создают в области эмиттера большую концентрацию акцепторов, а в базе — значительно меньшую концентрацию доноров. Следовательно, концентрация свободных дырок

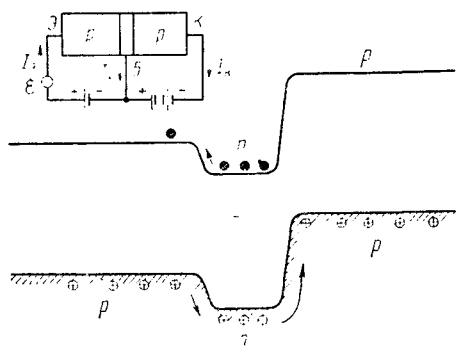


Рис 5.44

в эмиттере значительно больше, чем концентрация свободных электронов в базе. Благодаря этому ток эмиттера $I_э$ определяется главным образом потоком дырок из эмиттера в базу.

Поток электронов из базы в эмиттер создает очень небольшой ток базы $I_б$. Ширина базы в триоде обычно невелика (несколько десятков микрон), и большинство дырок (95—98%), введенных в базу, доходят до коллекторного пе-

рехода не рекомбинируя, поэтому ток коллектора почти равен току эмиттера ($I_к = 0,95 \div 0,98 I_э$).

Если включить в цепь эмиттера источник сигнала E , то на постоянный ток, создаваемый батареей, наложится переменный ток источника сигнала, и поток дырок через эмиттерный переход будет тоже переменным. Изменение тока эмиттера $\Delta I_э$ вызывает изменение тока коллектора $\Delta I_к$, причем

$$\alpha = \frac{\Delta I_к}{\Delta I_э} = 0,95 - 0,98.$$

Величина α называется коэффициентом усиления по току. Таким образом, при включении триода по схеме с общей базой усиления по току получить нельзя ($\alpha < 1$). Но в этом случае можно получить усиление по напряжению и усиление по мощности.

Пусть под действием источника сигнала напряжение на эмиттерном $p-n$ -переходе меняется на величину $\Delta U_э$, тогда ток через переход будет изменяться на величину $\Delta I_э = \frac{\Delta U_э}{R_{эб}}$, где $R_{эб}$ — сопротивление эмиттерного перехода. Под влиянием изменяющегося тока эмиттера будет изменяться ток через коллекторный $p-n$ -переход,

следовательно, меняется и напряжение на нем. Изменение напряжения на коллекторном переходе ΔU_{κ} выразится так:

$$\Delta U_{\kappa} = \Delta I_{\kappa} R_{\kappa\delta}, \quad (5.53)$$

где $R_{\kappa\delta}$ — сопротивление $p-n$ -перехода коллектор-база. Изменение тока коллектора ΔI_{κ} можно принять равным изменению тока эмиттера ($\Delta I_{\kappa} \approx \Delta I_{\varepsilon}$) и тогда

$$\Delta U_{\kappa} \approx \Delta I_{\varepsilon} R_{\kappa\delta} = \frac{\Delta U_{\varepsilon}}{R_{\varepsilon\delta}} R_{\kappa\delta} = \frac{R_{\kappa\delta}}{R_{\varepsilon\delta}} \Delta U_{\varepsilon}. \quad (5.54)$$

Отсюда

$$\frac{\Delta U_{\kappa}}{\Delta U_{\varepsilon}} = \frac{R_{\kappa\delta}}{R_{\varepsilon\delta}}. \quad (5.55)$$

Ввиду того, что на эмиттерный переход подано постоянное напряжение в прямом направлении, а на коллекторный переход — в обратном, $R_{\kappa\delta} \gg R_{\varepsilon\delta}$ и поэтому

$$K_U = \frac{\Delta U_{\kappa}}{\Delta U_{\varepsilon}} \gg 1. \quad (5.56)$$

Величина K_U называется коэффициентом усиления по напряжению. Мощность, выделяющаяся (рассеиваемая) на $p-n$ -переходе эмиттера, вычисляется по формуле

$$P_{\varepsilon} = I_{\varepsilon} R_{\varepsilon\delta}, \quad (5.57)$$

а изменение мощности при изменении тока эмиттера I_{ε} —

$$dP_{\varepsilon} = 2I_{\varepsilon} R_{\varepsilon\delta} dI_{\varepsilon}. \quad (5.58)$$

Аналогично для коллекторного перехода

$$P_{\kappa} = I_{\kappa} R_{\kappa\delta}, \quad dP_{\kappa} = 2I_{\kappa} R_{\kappa\delta} \cdot dI_{\kappa}. \quad (5.59)$$

Коэффициентом усиления по мощности называют отношение

$$\frac{dP_{\kappa}}{dP_{\varepsilon}} = K_P. \quad (5.60)$$

Подставив сюда dP_{κ} и dP_{ε} из выражений (5.58) и (5.59), получим

$$K_P = \frac{2I_{\kappa} R_{\kappa\delta} dI_{\kappa}}{2I_{\varepsilon} R_{\varepsilon\delta} dI_{\varepsilon}} = \frac{I_{\kappa}}{I_{\varepsilon}} K_U \alpha. \quad (5.61)$$

Если принять, что $\frac{I_{\kappa}}{I_{\varepsilon}} \approx 1$, то

$$K_P = \alpha K_U. \quad (5.62)$$

т. е. коэффициент усиления по мощности K_P приблизительно равен произведению коэффициентов усиления по току α и по напряжению K_U .

При включении триода по схеме «с общим эмиттером» (рис. 5.45) можно получить, наряду с усилением по напряжению и мощности, также усиление по току. Батарея B_{κ} включена так, что на коллек-

торный переход подано обратное напряжение, а на эмиттерный — прямое, поэтому основное падение напряжения сосредоточено на коллекторном переходе. Ток коллектора, как и в схеме с общей базой, определяется количеством дырок, введенных в базу из эмиттера. Но поток дырок, из эмиттера в данном случае, будет регулироваться напряжением источника сигнала \mathcal{E} , которое будет изменять высоту потенциального барьера на $p-n$ -переходе эмиттера. Большая часть дырок, переходящих в базу из эмиттера, будет переходить в область коллектора, и только незначительная часть уходит в цепь базы, создавая небольшой (по сравнению с током коллектора I_K) ток базы I_B , который является током источника сигнала. Изменение тока базы ΔI_B и изменение тока коллектора ΔI_K будут пропорциональны самим токам, и поэтому коэффициент усиления по току

$$\alpha' = \frac{\Delta I_K}{\Delta I_B} \approx \frac{I_K}{I_B} > 1. \quad (5.63)$$

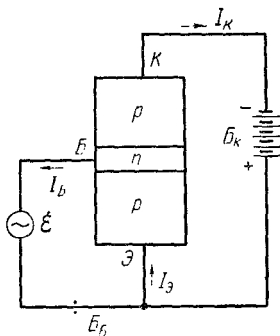


Рис. 5 45

Коэффициент усиления по напряжению K_U определяется аналогично включению триода по схеме с общей базой, а коэффициент усиления по мощности K_P возрастает в α' раз

При работе триода по схеме с общим эмиттером в цепь базы может быть включена батарея (B_B)

Применение плоскостных триодов ограничено по частоте. Верхний предел частот, на которых работают триоды, определяется несколькими факторами. Отметим два из них

1. Для диффузии дырок от эмиттера к коллектору требуется некоторое время, причем дырки, одновременно покинувшие эмиттер, попадают на коллектор в разное время. Если относительное запаздывание дырок сравнимо с периодом усиливаемого сигнала, то многие дырки попадают на коллектор в фазе, не соответствующей усилению

2 $p-n$ -переход обладает некоторой емкостью (гл. 5, § 12), которую можно рассматривать включенной параллельно сопротивлению перехода.

Плоскостные полупроводниковые триоды могут работать на частотах в несколько сотен мегагерц.

§ 17. ФОТОЭЛЕМЕНТЫ С $p-n$ -ПЕРЕХОДОМ

Один из возможных вариантов устройства фотоэлемента с $p-n$ -переходом изображен на рис. 5.46. Эти фотоэлементы называют иногда также вентильными фотоэлементами. В верхней части рисунка изображен схематический разрез фотоэлемента и схема его включения. В левом нижнем углу рисунка изображена энерге-

тическая схема $p-n$ -перехода фотоэлемента в отсутствие освещения; в правом нижнем углу — энергетическая схема перехода, когда на него падает свет.

Рассмотрим принцип действия такого фотоэлемента. Если освещать фотоэлемент со стороны p -области, то фотоны света, поглощаясь в тонком поверхностном слое полупроводника, будут передавать свою энергию электронам валентной зоны и переводить их в зону проводимости, тем самым образуя в полупроводнике свободные электроны и дырки (фотоэлектроны и фотодырки) в равных количествах. Образованные в p -области под действием света электроны являются здесь неосновными носителями. Двигаясь по кристаллу, они частично рекомбинируют с дырками. Но если толщина p -области невелика, то значительная часть фотоэлектронов доходит до $p-n$ -перехода и переходит через него в n -область полупроводника. Образовавшиеся фотодырки так же, как и собственные дырки, не могут проникнуть в n -область полупроводника, так как для этого они должны преодолеть потенциальный барьер в области $p-n$ -перехода. Таким образом, $p-n$ -переход разделяет фотоэлектроны и фотодырки.

Фотоэлектроны, перешедшие в n -область полупроводника, создают там избыточную, по отношению к равновесной, концентрацию электронов, тем самым заряжая эту часть полупроводника отрицательно. Фотодырки заряжают p -область полупроводника положительно. Между обеими частями полупроводника возникает разность потенциалов, которую называют фото-э. д. с. Возникшая фото-э. д. с. приложена к $p-n$ -переходу в прямом (пропускном) направлении, поэтому высота потенциального барьера соответственно уменьшается.

Если соединить p - и n -области фотоэлемента проводником, то по нему пойдет электрический ток (фототок). Таким образом, в фотоэлементе с $p-n$ -переходом осуществляется преобразование лучистой энергии непосредственно в электрическую.

До недавнего времени фотоэлементы с $p-n$ -переходом применялись в измерительных целях или в целях контроля и автоматического управления различными процессами. К. п. д. фотоэлементов был невелик (доли процента). Использование германия и в особенности кремния для изготовления фотоэлементов позволило значительно увеличить их к. п. д.

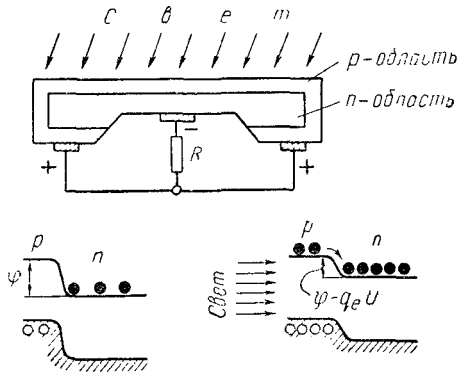


Рис. 5 46

Величина к. п. д. фотоэлементов определяется прежде всего тем, что не вся падающая на него лучистая энергия превращается в электрическую. Причины вызывающие потери лучистой энергии, многочисленны. Можно указать на важнейшие из них:

- 1) отражение света от поверхности фотоэлемента;
- 2) фотоэлектрически неактивное поглощение (часть фотонов имеет энергию, недостаточную для образования пары электрон-дырка),
- 3) рекомбинация созданных пар электрон-дырка;
- 4) потери на внутреннем сопротивлении фотоэлемента и некоторые другие.

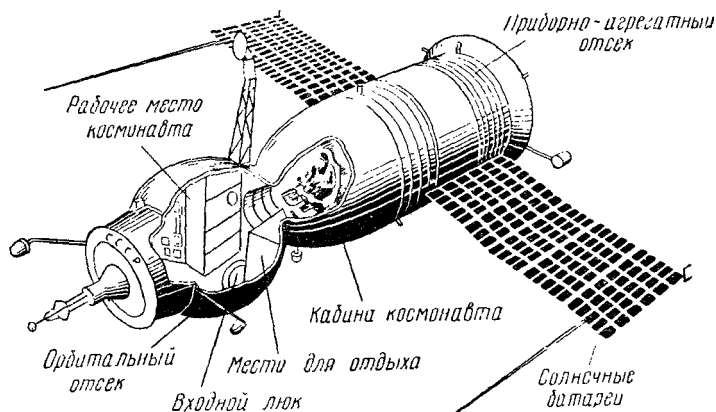


Рис. 5.47

Установлено, что максимальное значение к. п. д. можно ожидать от фотоэлементов, изготовленных из полупроводников с шириной запрещенной зоны 1,5—1,6 эв.

В настоящее время самыми удачными оказались кремниевые фотоэлементы, к. п. д. которых достигает 10—12%. Весьма перспективными материалами для изготовления фотоэлементов являются GaAs, InP, AlSb, CdTe и др. Вполне реальным значением к. п. д. фотоэлементов с $p-n$ -переходом является 15—20%.

Уже сейчас фотоэлементы широко применяются в качестве источника энергии для питания радиоаппаратуры. Почти на всех искусственных спутниках Земли и других космических кораблях устанавливаются батареи кремниевых фотоэлементов (солнечные батареи).

На рис. 5.47 изображен советский космический корабль «Союз-3». На приборно-агрегатном отсеке корабля в виде «крыльев», разворачиваемых во время орбитального полета, расположены солнечные батареи с полезной площадью 14 м².

Можно говорить о целесообразности применения фотоэлементов для преобразования солнечной энергии в электрическую в более

широких масштабах. Некоторые цифры подтверждают это. Количество солнечной энергии, достигающей поверхности Земли в области суши за год, в 100 раз превышает энергию, заключенную во всех разведанных запасах минерального топлива (угля, нефти, газа), и в 30 раз больше запасов внутренней энергии, которая может быть использована при расщеплении всех разведанных запасов урана и тория.

В заключение необходимо указать еще на одну область применения фотоэлементов с $p-n$ -переходом. Избыточные носители заряда в фотоэлементе могут возбуждаться не только светом, но и быстрыми электронами, α -частицами и γ -лучами. Поэтому он может быть использован в качестве индикатора радиоактивного излучения, а также для непосредственного превращения энергии радиоактивного распада в электрическую энергию.

* *
*

В настоящей главе рассмотрена лишь небольшая часть полупроводниковых приборов, нашедших практическое применение. Область такого применения полупроводниковых приборов непрерывно расширяется. В последнее время в связи с практической необходимостью создания малогабаритной электронной аппаратуры и появлением новой области электроники — микрорадиоэлектроники интерес к полупроводниковым свойствам вещества еще более возрос. Как показали первые шаги микроэлектроники, возможно изготавливать целые электронные схемы, содержащие десятки и сотни элементов, в кристалле размером в несколько кубических миллиметров.

Возможности полупроводников еще очень мало использованы и дальнейшее их глубокое изучение физиками, химиками и инженерами принесет немало ценных результатов.

Задачи

1 Почему можно утверждать, что кристалл InAs с собственной проводимостью обладает проводимостью n типа?

2 Вычислить удельную проводимость кристалла Si, если коэффициент Холла для него $R_H = -2,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{К}^{-1}$.

Отв.: $390 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$

3. В кристалле кремния массой 120 г равномерно по объему распределены 25,7 мг фосфора и 38,2 мг галлия. Считая, что атомы примеси полностью ионизированы, вычислить удельное сопротивление кристалла.

Отв.: $7,4 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

4 Определить подвижность электронов в германии n -типа, для которого при некоторых условиях удельное сопротивление $\rho = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ ом} \cdot \text{м}$ и коэффициент Холла $7 \cdot 10^3 \text{ м}^3 \cdot \text{К}^{-1}$.

Отв.: $0,37 \text{ м}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$.

5. При каких условиях в полупроводнике, имеющем свободные носители заряда, не наблюдается эффект Холла?

Отв.: $\frac{p}{n} = \left(\frac{u_n}{u_p}\right)^2$.

6. Определить знак, концентрацию и подвижность свободных носителей заряда в полупроводниковом образце, который обладает примесной проводимостью и сопротивлением 338 ом . При токе 50 ма и магнитной индукции $0,1 \text{ тл}$ э. д. с. Холла в образце 200 мв . Размеры образца $b = 0,1 \text{ мм}$, $d = 5 \text{ мм}$ (см рис. 5.9).

Отв.: $n = 1,8 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, $u_n = 2 \text{ м}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

7. Найти минимальную энергию, необходимую для образования пары электрон-дырка в кристалле GaAs, если его электропроводность изменится в 10 раз при изменении температуры от $+20$ до -3° C .

Отв.: $1,4 \text{ эв}$.

8. Сопротивление кристалла PbS при температуре 20° C равно 10^4 ом . Определить его сопротивление при температуре $+80^\circ \text{ C}$.

Отв.: 1350 ом .

9. Выведите формулу (5.43).

10. Красная граница внешнего фотоэффекта сурьмяноцезиевого фотокатода (при очень низкой температуре) соответствует $\lambda_1 = 0,65 \text{ мкм}$, а красная граница фотопроводимости — $\lambda_2 = 2,07 \text{ мкм}$. Определить положение дна зоны проводимости данного полупроводника относительно вакуума.

Отв.: $1,3 \text{ эв}$.

Глава 6

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ *

Все вещества в природе по магнитным свойствам подразделяются на пять видов: *диамагнетики*, *парамагнетики*, *ферромагнетики*, *антиферромагнетики* и *ферримагнетики* (ферриты).

Магнитную активность проявляют все вещества без исключения, поэтому естественно предположить, что магнитные свойства вещества определяются элементарными частицами, входящими в состав каждого атома. Такими одинаковыми для всех атомов частицами являются электроны, протоны и нейтроны. Исследования показали, что магнитные моменты протона и нейтрона почти на три порядка ниже наименьшего магнитного момента электрона, поэтому в первом приближении можно пренебречь магнитным моментом ядра, состоящего из протонов и нейтронов, и полагать, что магнитные свойства атома целиком определяются электронами. Это положение является фундаментальным в электронной теории магнетизма, которая общепринята в учении о магнетизме.

Всякий атом представляет собой динамическую систему, состоящую из ядра и электронного облака. Каждый электрон обладает определенным спиновым магнитным моментом $P_{сп}$, кроме того, движение электрона по некоторой замкнутой орбите внутри атома создает так называемый орбитальный магнитный момент $P_{орб}$. Следовательно, полный магнитный момент атома $P_{ат}$ будет представлять геометрическую сумму орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов, принадлежащих данному атому

$$P_{ат} = \sum_1^z P_{орб} + \sum_1^z P_{сп},$$

где z — число электронов в атоме.

Рассмотрим процессы в атомах, молекулах и кристаллах, которые определяют принадлежность данного вещества к одному из пяти видов магнетиков. Для этого выясним сначала соотношение между магнитным и механическим моментами электрона,

Изложение вопросов электронной теории магнетизма мы проведем в системе СГСМ.

* Изложение материала данной главы ведется в системе СГСМ в связи с тем, что рассмотрение вопросов электронной теории магнетизма в системе СИ создает ряд трудностей методического характера, обусловленных рационализированной формой записи уравнений.

§ 1. ОРБИТАЛЬНЫЙ МАГНИТНЫЙ И МЕХАНИЧЕСКИЙ МОМЕНТ ЭЛЕКТРОНА

Воспользуемся для решения этого вопроса полуклассической моделью атома водорода, предложенной Бором.

Электрон, вращающийся вокруг ядра по одной из боровских орбит с частотой ν , по своему магнитному действию эквивалентен круговому току $I = q_e \nu$ (q_e — заряд электрона). Магнитный момент этого тока и есть орбитальный магнитный момент электрона:

$$P_{\text{орб}} = \mu I S = \mu q_e \nu S^*,$$

где S — площадь орбиты электрона, μ — магнитная проницаемость вакуума.

В системе СГСМ магнитная проницаемость вакуума равна единице (безразмерной), поэтому для вакуума формула орбитального магнитного момента может быть упрощена:

$$P_{\text{орб}} = q_e \nu S. \quad (6.1)$$

По первому постулату Бора, момент количества движения электрона на орбите $L_{\text{орб}}$ должен быть кратен $\frac{h}{2\pi}$, г. е.

$$L_{\text{орб}} = mvr = n \frac{h}{2\pi}, \quad (6.2)$$

где m — масса электрона, r — радиус боровской орбиты, v — скорость движения электрона по орбите, h — постоянная Планка n — целое число ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Зная, что $v = \omega r$ (ω — угловая скорость движения электрона) и что $\omega = 2\pi\nu$, можно записать

$$L_{\text{орб}} = mvr = mr^2\omega = 2\pi r^2 m\nu = 2m\nu S, \quad (6.3)$$

где $S = \pi r^2$ — площадь, охватываемая орбитой электрона.

Из выражений (6.2) и (6.3) следует $2m\nu S = n \frac{h}{2\pi}$, откуда

$$S = \frac{nh}{4\pi m\nu}. \quad (6.4)$$

Подставив значение S из выражения (6.4) в формулу (6.1), получим

$$P_{\text{орб}} = q_e \nu \frac{nh}{4\pi m\nu} = n \frac{q_e}{2m} \frac{h}{2\pi} = n \frac{q_e}{2m} \hbar. \quad (6.5)$$

* В нашей учебной, технической и научной литературе широкое распространение получила формула для магнитного момента тока $P_M = IS$ (без μ). Это приводит к тому, что в магнетизме фигурируют два различных магнитных момента: магнитный момент постоянного магнита (в системе СИ он измеряется в $\text{в} \cdot \text{сек} \cdot \text{м}$) и магнитный момент тока, который в СИ измеряется в $\text{а} \cdot \text{м}^2$. Физически это одна и та же величина, которая должна измеряться одними единицами.

Знаком \hbar принято обозначать отношение $\frac{h}{2\pi}$:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}.$$

Наименьшее возможное значение орбитального магнитного момента атома с одним электроном будет при $n = 1$ (электрон движется по первой орбите). Этот элементарный магнитный момент называется *магнетон Бора* и обозначается P_B

$$P_B = \frac{qe}{2m} \hbar. \quad (6.6)$$

Найдем численное значение магнетона Бора; $q_e = 1,6 \cdot 10^{-20}$ СГСМ_q, $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$ г:

$$P_B = \frac{1,6 \cdot 10^{-20} \text{ СГСМ}_q \cdot 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г}} = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ эрг} \cdot \text{гс}^{-1}.$$

На рис. 6.1 знак заряда электрона учтен при выборе направления тока, эквивалентного вращательному движению электрона. Вращаясь по орбите, электрон обладает моментом количества движения $L_{\text{орб}}$, направление которого показано на рис. 6.1.

Векторы $P_{\text{орб}}$ и $L_{\text{орб}}$ жестко связаны и всегда противоположны (рис. 6.1) (так как направление тока противоположно направлению движения электрона), поэтому поворот одного из векторов обязательно сопровождается таким же поворотом другого вектора.

Отношение магнитного момента к механическому называется *гиромагнитным отношением*, обозначим его $\Gamma_{\text{орб}}$.

Найдем отношение $\Gamma_{\text{орб}} = \frac{P_{\text{орб}}}{L_{\text{орб}}}$, поделив выражение (6.1) на выражение (6.3):

$$\Gamma_{\text{орб}} = \frac{P_{\text{орб}}}{L_{\text{орб}}} = \frac{q_e v S}{2m v S} = \frac{q_e}{2m}. \quad (6.7)$$

В формулу (6.7) не входит номер орбиты электрона n . Следовательно, орбитальное гиромагнитное отношение одинаково для любой электронной орбиты и равно $\frac{q_e}{2m}$.

Формула (6.7) выведена для круговой орбиты электрона, но можно доказать, что она справедлива и для любой эллиптической орбиты.

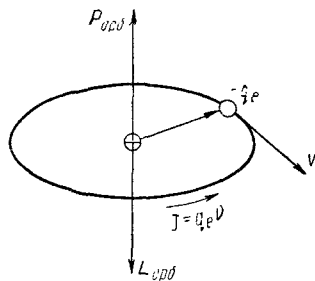


Рис. 6.1

Кроме орбитального движения, электрон обладает еще и *спином*, которому тоже присущи магнитный и механический моменты. Но спиновое гиромагнитное отношение оказалось отличным от орбитального. Спиновое гиромагнитное отношение можно найти из так называемых *гиромагнитных опытов*.

§ 2. ГИРОМАГНИТНЫЕ ОПЫТЫ

1. **Опыт Барнетта** (1909 г.) — механомагнитное явление.

Если взять небольшой железный цилиндр и привести его в быстрое вращение вокруг своей оси, то он намагничивается. Независимо от ориентации цилиндра в магнитном поле Земли, на том конце его, где видно вращение по часовой стрелке, всегда получается северный полюс. Интенсивность намагничивания железного цилиндра за счет эффекта Барнетта мала: при частоте вращения 100 оборотов в секунду величина напряженности эквивалентного намагничивающего поля составляет примерно 10^4 э (в 10^3 раз меньше напряженности земного магнитного поля). Поэтому наблюдать явление удалось только на сильно магнитных телах — ферромагнетиках.

Причиной эффекта Барнетта является то обстоятельство, что любая частица вещества, обладающая магнитным моментом, обладает также и определенным моментом количества движения. Оба эти момента, как было показано ранее на примере орбитального движения электрона, жестко связаны друг с другом. При вращении цилиндра «электронные волчки» будут стремиться, подобно гироскопам, ориентироваться так, чтобы их моменты количества движения были параллельны оси вращения цилиндра. Такая упорядоченная ориентация моментов количества движения вызовет соответствующее упорядочение и магнитных моментов, т. е. приведет к намагничиванию железного цилиндра.

2. **Опыт Эйнштейна и де Гааза** (1915 г.) — магнитомеханическое явление.

Железный цилиндр подвешивается на тонкой кварцевой нити по оси соленоида. Если через соленоид пропустить ток, то цилиндр намагнитится, т. е. элементарные магнитные моменты получат упорядоченную ориентацию. Такую же ориентацию получают и элементарные моменты количества движения «электронных волчков». Разница будет заключаться только в том, что моменты количества движения будут ориентированы в противоположную сторону по отношению к ориентации магнитных моментов. Геометрическая сумма этих упорядоченных моментов количества движения L_i составит некоторый результирующий момент $L_{рез}$, направленный по оси цилиндра. Но по закону сохранения момента количества движения железный цилиндр, находящийся в начале опыта в состоянии покоя, должен приобрести момент количества движения, равный по величине $L_{рез}$ и направленный в противоположную сторону, т. е.

цилиндр должен вращаться в направлении, противоположном направлению вращения «электронных волчков», пока энергия импульса этого вращающего момента не израсходуется на преодоление сопротивления упругой кварцевой нити подвеса.

При перемене направления тока в соленоиде цилиндр будет вращаться в другую сторону. Возникшая при этом угловая скорость вращения железного цилиндра очень мала. Так, при диаметре железного цилиндра в несколько миллиметров и при напряженности магнитного поля соленоида порядка $100\text{э } \omega \approx 10^3 \text{ сек}^{-1}$.

Чтобы усилить этот тонкий эффект, Эйнштейн и де Гааз воспользовались явлением механического резонанса. Для этого на соленоид подается переменный ток, частота которого совпадает с частотой крутильных колебаний системы (рис. 6.2).

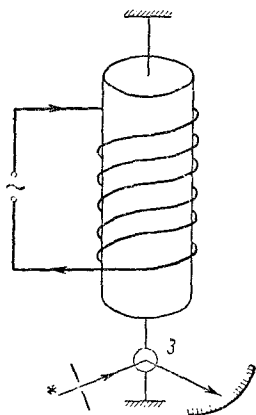


Рис. 6.2

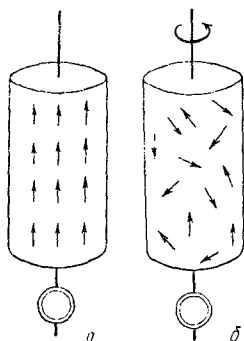


Рис. 6.3

По максимальному углу закручивания нити (его измеряют по отклонению светового луча, отраженного зеркалом \mathcal{Z} , прикрепленным к нити) можно определить момент количества движения цилиндра, равный сумме моментов количества движения «электронных волчков». Измеряя намагниченность железного цилиндра, можно найти суммарный магнитный момент электронов. Поделив последнюю величину на первую, получим гиромангнитное отношение $\Gamma_{\text{сп}}$. В результате опытов Эйнштейна и де Гааза ожидалось получить уже известную величину орбитального гиромангнитного отношения $\Gamma_{\text{орб}} = \frac{q_e}{2m}$. Из опыта же была получена величина, вдвое большая ожидаемой. Это расхождение эксперимента с теорией оставалось загадкой для физиков около 10 лет. Истолковать его удалось, лишь «наделив» электрон спиновым магнитным и механическим моментом.

Полученное из опыта Эйнштейна и де Гааза гиромагнитное отношение является спиновым гиромагнитным отношением.

Такая же величина гиромагнитного отношения получена в опытах А. Ф. Иоффе и П. Л. Капицы (1917 г.). Идея этих опытов поясняется рис. 6.3. Намагниченный железный стержень подвешивается на нити и быстро нагревается до температуры, при которой состояние намагниченности исчезает (такая температура называется точкой Кюри). В намагниченном стержне «электронные волчки» ориентированы вдоль оси стержня (рис. 6.3, а), следовательно, они обладают некоторым суммарным моментом количества движения $L_{\text{рез}}$. При размагничивании (рис. 6.3, б) происходит дезориентация осей «электронных волчков», следовательно, утрачивается и суммарный момент количества движения «волчков» $L_{\text{рез}}$. По закону сохранения момента количества движения железный стержень при размагничивании приобретает импульс вращения, соответствующий величине $L_{\text{рез}}$, что и обнаруживается на опыте.

Таким образом, гиромагнитные опыты *, неоднократно повторенные многими учеными, показали, что основным фактором магнетизма в железе является не орбитальное движение электронов вокруг ядер атомов, а их спин.

Величина спинового гиромагнитного отношения вдвое больше $\Gamma_{\text{орб}}$:

$$\Gamma_{\text{сп}} = 2\Gamma_{\text{орб}} = \frac{q_e}{m}.$$

Вначале элементарное представление о спине связывалось с вращением электрона вокруг собственной оси, но такая модель спина оказалась неверной.

В настоящее время доказано, что электрон обладает некоторым магнитным моментом $P_{\text{сп}}$ и механическим моментом количества движения $L_{\text{сп}}$. Это такие же неотъемлемые свойства электрона, как его заряд и масса. Спином электрона объясняются многие важные закономерности физики: распределение электронов по энергетическим состояниям и в связи с этим по оболочкам в атомах, тонкая структура спектральных линий, магнитные свойства ферромагнетиков.

Из эксперимента найдено, что спиновый магнитный момент равен магнетону Бора

$$P_{\text{сп}} = P_B = \frac{q_e \hbar}{2m}.$$

Зная $\Gamma_{\text{сп}}$ и $P_{\text{сп}}$, найдем $L_{\text{сп}}$:

$$L_{\text{сп}} = \frac{P_{\text{сп}}}{\Gamma_{\text{сп}}} = \frac{q_e \hbar}{2m} : \frac{q_e}{m} = \frac{1}{2} \hbar. \quad (6.8)$$

* Сейчас гиромагнитное отношение определяется более тонким радиоспектроскопическим методом.

Важнейшей особенностью спина электрона является то, что в магнитном поле спин может быть ориентирован только двумя способами: либо параллельно напряженности поля ($L_{сп} = +\frac{1}{2}\hbar$; $P_{сп} = -P_B$), либо антипараллельно ($L_{сп} = -\frac{1}{2}\hbar$; $P_{сп} = +P_B$). Прямым экспериментальным доказательством этого являются опыты Штерна и Герлаха.

§ 3. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОРБИТАЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА. ДИАМАГНЕТИЗМ

Рассмотрим, какие изменения произойдут в орбитальном движении электрона при наложении внешнего магнитного поля. Пусть (для простоты) электрон в атоме водорода движется по круговой орбите, плоскость которой перпендикулярна направлению внешнего магнитного поля. Если электрон движется по часовой стрелке (рис. 6.4), то направление вектора $P_{орб}$ совпадает с H .

При отсутствии внешнего магнитного поля кулоновская сила взаимодействия между электроном и ядром (F_k) является центростремительной силой. Под действием этой силы электрон будет вращаться с угловой скоростью ω , следовательно,

$$F_k = m\omega^2 r,$$

где r — радиус орбиты электрона.

При включении внешнего магнитного поля на электрон, кроме кулоновской силы, будет действовать сила Лоренца $F_L = q_e v H^*$, направленная (применительно к случаю, изображенному на рис. 6.4) по радиусу от центра. В этом случае центростремительная сила будет равна разности $F_k - F_L$, что скажется на изменении угловой скорости на величину $\Delta\omega$, которая нас и будет интересовать.

Математически это выразится так:

$$mr(\omega + \Delta\omega)^2 = F_k - q_e v H, \quad (6.9)$$

или

$$mr\omega^2 + 2mr\omega\Delta\omega + mr\Delta\omega^2 = F_k - q_e v H.$$

Учитывая, что $mr\omega^2 = F_k$, $r\omega = v$ и что слагаемым, содержащим $\Delta\omega^2$, можно пренебречь, так как $\Delta\omega^2 \ll \Delta\omega$, получим

$$\Delta\omega = -\frac{q_e H}{2m}. \quad (6.10)$$

* Здесь, как и в формуле (6.1), опущен множитель $\mu = 1$.

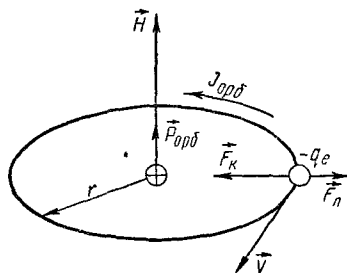


Рис. 6.4

Таким образом, видно, что в случае, когда плоскость орбиты электрона перпендикулярна H , а направление вращения электрона таково, что вектор $P_{\text{орб}}$ направлен в ту же сторону, что и вектор H (рис. 6.4 соответствует этому случаю), действие внешнего магнитного поля сводится к замедлению вращательного движения электрона на величину $\Delta\omega$, определяемую формулой (6.10).

Если же движение электрона противоположно тому направлению которое показано на рис. 6.4, то сила Лоренца будет направлена

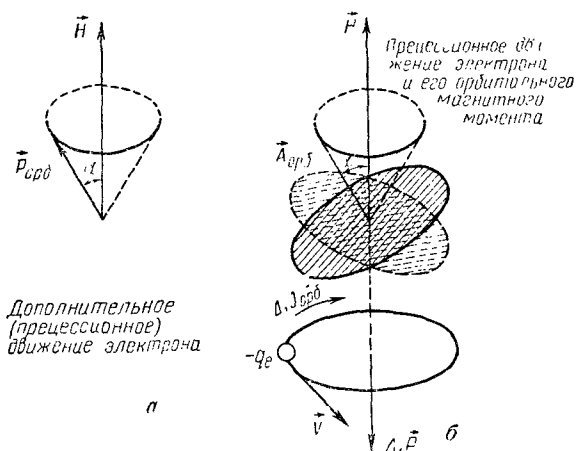


Рис 6.5

по радиусу не от центра, а к центру. Формула (6.9) примет вид

$$mr(\omega \mp \Delta\omega)^2 = F_k \mp q_e v H.$$

и $\Delta\omega$ будет иметь положительное значение, т. е. наложение внешнего магнитного поля в этом случае вызовет убыстрение орбитального движения электрона.

Разобранный случай (плоскость орбиты электрона перпендикулярна H) является частным случаем *теоремы Лармора*.

Теорема Лармора рассматривает общий случай действия внешнего магнитного поля на орбитальное движение электрона при произвольной ориентации плоскости орбиты относительно вектора H . Не приводя доказательства теоремы Лармора, изложим ее содержание.

Если орбита электрона расположена так, что вектор орбитального магнитного момента электрона $P_{\text{орб}}$ (а он всегда перпендикулярен плоскости орбиты) составляет угол α с направлением внешнего магнитного поля H (рис. 6.5, а), то влияние поля будет более сложным, чем в рассмотренном ранее частном случае.

На замкнутый ток в магнитном поле действует пара сил. В рассматриваемом общем случае пара сил будет действовать на орбиту электрона и вызовет, как показал Лармор, прецессионное движение

орбиты электрона вокруг направления H , при котором вектор $P_{\text{орб}}$ будет описывать конус. Угловая скорость этого прецессионного движения определяется формулой

$$\omega_L = -\frac{q_e H^*}{\hbar}, \quad (6.11)$$

где ω_L — угловая скорость ларморовской прецессии.

Теорема Лармора формулируется так: единственным результатом влияния магнитного поля на электронную орбиту является прецессия орбиты и вектора $P_{\text{орб}}$ с угловой скоростью Лармора ω_L вокруг оси, проходящей через центр орбиты и параллельной вектору напряженности поля H .

Орбитальный магнитный момент электрона, определяемый формулой (6.1), может быть представлен так:

$$P_{\text{орб}} = q_e v S = q_e \frac{\omega}{2\pi} \cdot \pi r^2 = \frac{q_e r^2}{2} \omega. \quad (6.12)$$

При наложении внешнего магнитного поля напряженностью H $P_{\text{орб}}$ претерпит изменение на величину $\Delta_1 P$, обусловленное изменением угловой скорости электрона на $\Delta\omega$:

$$\Delta_1 P = \frac{1}{2} q_e r^2 \cdot \Delta\omega = \frac{1}{2} q_e r^2 \omega_L = -\frac{q_e r^2 H}{4\pi m}, \quad (6.13)$$

так как $\Delta\omega = \omega_L$.

В формуле (6.12) через r обозначался радиус орбиты электрона. В более общем случае, когда орбита электрона не перпендикулярна H , r представляет собою радиус окружности являющейся проекцией траектории прецессионного движения электрона на плоскость, перпендикулярную H (рис. 6.5, б). Иначе говоря, в формуле (6.13) r^2 есть средний квадрат расстояния электрона от оси Z , если полагать, что начало координат системы отсчета совпадает с ядром атома, а ось z параллельна H .

Дополнительный орбитальный магнитный момент $\Delta_1 P$ является результатом прецессионного движения орбиты электрона, которое сводится к изменению орбитального тока электрона на величину

$$\Delta_1 I_{\text{орб}} = q_e v_L = q_e \frac{\omega_L}{2\pi} = -\frac{q_e^2 H}{4\pi m}.$$

Направление $\Delta_1 I_{\text{орб}}$ и $\Delta_1 P$ показаны на рис. 6.5, б.

Знак минус в формуле (6.13) показывает, что навведенный внешним полем орбитальный магнитный момент электрона всегда направлен противоположно вектору H , следовательно, он вызывает намагничивание среды в направлении, противоположном направлению внешнего поля. Это и есть *диамагнитный эффект*, присущий всем атомам.

* В формулах (6.10) и (6.11) следует брать абсолютное (положительное) значение заряда электрона, так как знак заряда электрона учтен при выборе направления лоренцовой силы.

Формула (6.13) соответствует наведенному (индуцированному) магнитному моменту атома с одним электроном. Если в атоме z электронов с разными радиусами орбит r_i , то суммарный наведенный магнитный момент такого атома определится формулой

$$\Delta P = -\frac{q_e^2 H}{4m} \cdot \sum_1^z \bar{r}_{z_i}^2, \quad (6.14)$$

где $\bar{r}_{z_i}^2$ — средний квадрат расстояния электрона от оси Z . Для сферически симметричной электронной оболочки атома средние значения квадратов координат электрона одинаковы

$$\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2$$

и среднее значение квадрата расстояния электронов от ядра выражается формулой

$$\bar{r}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2 = 3\bar{x}^2.$$

Средний же квадрат расстояния электрона от оси Z будет

$$\bar{r}_z^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 = 2\bar{x}^2 = \frac{2}{3} \bar{r}^2.$$

Таким образом, можно ввести преобразование

$$\sum_1^z \bar{r}_{z_i}^2 = \frac{2}{3} \sum_1^z r_i^2 = \frac{2}{3} z \bar{r}^2,$$

так как сумма средних значений $\sum_1^z \bar{r}_i^2$ равна среднему значению суммы \bar{r}^2 . Здесь \bar{r}^2 — средний квадрат расстояния электронов от ядра или средний квадрат радиуса электронного облака.

После этого преобразования формула (6.14) примет вид

$$\Delta P = -\frac{q_e^2 z \bar{r}^2}{6m} H.$$

Найдем диамагнитный момент 1 $см^3$ вещества $\Delta P'$. Он будет равен произведению наведенного магнитного момента одного атома ΔP на число атомов в единице объема $n_0 = \frac{N_A}{A} \rho$ (N_A — число Авогадро, A — атомный вес, ρ — плотность):

$$\Delta P' = n_0 \Delta P = -\frac{z n_0 q_e^2 \bar{r}^2}{6m} H.$$

Но $\Delta P'$ есть вектор намагниченности \mathbf{J} , который связан с магнитной восприимчивостью k_m простым соотношением

$$\Delta P' = \mathbf{J} = k_m \mathbf{H} = -\frac{z n_0 q_e^2 \bar{r}^2}{6m} \mathbf{H}.$$

Отсюда видно, что магнитная восприимчивость для диамагнитного эффекта определяется формулой

$$k_m = - \frac{zn_0q_e^2\bar{r}^2}{6m}. \quad (6.15)$$

Все величины, входящие в правую часть формулы (6.15), положительны, следовательно, для диамагнитного эффекта k_m — всегда существенно отрицательная величина: $k_m < 0$. Поэтому магнитная проницаемость диамагнитного вещества меньше магнитной проницаемости вакуума

$$\mu = (1 + 4\pi k_m) < 1^*.$$

Оценим величину магнитной восприимчивости диамагнетиков из формулы (6.15). Полагая $\bar{r} \approx 10^{-8} \text{ см}$, $n_0 \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (для твердых тел), получим $k_m \approx z \cdot 10^{-7}$. Этот результат довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Из формулы (6.15) следует, что магнитная восприимчивость диамагнетиков не зависит ни от температуры, ни от напряженности поля и пропорциональна порядковому номеру элемента z . Независимость диамагнитной восприимчивости от температуры определяется тем, что механизм намагничивания диамагнетиков обусловлен изменением внутриатомного движения электронов (лармовская прецессия), на которое тепловое движение почти не оказывает влияния.

Поскольку орбитальное движение электронов присуще всем атомам и молекулам, кажется, что все вещества должны быть диамагнитными. На самом же деле вопрос значительно сложнее.

Хотя диамагнитный эффект и свойственен всем атомам, но величина его мала, и он может быть обнаружен лишь в том случае, если не подавляется более сильным парамагнитным эффектом.

К этому вопросу еще возвратимся после изложения материала о сущности парамагнетизма.

§ 4. ПАРАМАГНЕТИЗМ

Если полный магнитный момент атома или молекулы при отсутствии внешнего магнитного поля отличен от нуля, то каждый атом (или молекула) будет вести себя, как элементарный магнетик. Очевидно, что наложение внешнего магнитного поля способствует упорядоченной ориентации элементарных магнитных моментов по направлению поля. Тепловое движение, наоборот, будет стремиться нарушить создаваемую полем упорядоченную ориентацию. В результате борьбы двух этих противоположных тенденций устано-

* Кроме объемной магнитной восприимчивости, о которой мы говорили, иногда вводят удельную, отнесенную к единице массы и, молярную (атомную), отнесенную к молю, магнитные восприимчивости. Удельная магнитная восприимчивость равна объемной, поделенной на плотность, а молярная (атомная) — удельной, умноженной на молекулярный (атомный) вес.

вится подвижное равновесие с определенной степенью упорядоченности ориентации магнитных моментов атомов или молекул.

Механизм этого *парамагнитного эффекта*, создающего намагниченность вещества в направлении внешнего поля, имеет полную аналогию с механизмом ориентационной (или дипольной) поляризации диэлектриков. Эта аналогия не случайна. Дело в том, что классическая теория парамагнетизма была создана Ланжевеном в 1905 г., а несколько позднее Дебай перенес представления этой теории на поляризацию диэлектриков.

Ланжевен рассматривал статистическую задачу о поведении молекулярных (атомных) токов в однородном магнитном поле.

Согласно теории Ланжевена, при отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных атомов будут ориентированы беспорядочно. Причина этого в хаотичности теплового движения. Проекция магнитного момента атома на направление поля P_n определяется формулой

$$P_n = P_{ат} \cos \Theta.$$

Через $P_{ат}$ здесь обозначен магнитный момент атома, Θ — угол между $P_{ат}$ и H . Вследствие хаотичности ориентации элементарных векторов $P_{ат}$ среднее значение косинуса угла $\overline{\cos \Theta}$ будет равно нулю. Под действием внешнего магнитного поля произойдет частичная упорядоченность атомарных магнитных моментов. Поэтому $\overline{\cos \Theta}$ уже не будет равен нулю. Величина среднего значения $\overline{\cos \Theta}$, по Ланжевону, равна половине отношения потенциальной энергии атомарных магнетиков в поле ($\Pi = P_{ат}B = P_{ат}\mu H$) к кинетической энергии теплового движения $E_k = \frac{3}{2} kT$

$$\overline{\cos \Theta} = \frac{1}{2} \frac{\Pi}{E_k} = \frac{1}{2} \frac{\mu P_{ат} H}{\frac{3}{2} kT} = \frac{P_{ат} H}{3kT}, \quad (6.16)$$

так как $\mu = 1$.

Множитель kT определяет собою «разбрасывающее» действие теплового движения. Формула (6.16) остается справедливой при не слишком сильных полях [при очень больших значениях H наступает состояние магнитного насыщения, и закономерность формулы (6.16) нарушается].

Среднее значение проекции магнитного момента атома на направление H \bar{P}_n определится формулой

$$\bar{P}_n = P_{ат} \overline{\cos \Theta} = \frac{1}{3} \frac{P_{ат}^2 H}{kT}.$$

Вектор намагниченности парамагнетика \mathbf{J} (магнитный момент единицы объема) найдем, как произведение \bar{P}_n на число атомов в единице объема n_0 :

$$\mathbf{J} = \bar{P}_n n_0 = \frac{n_0 P_{ат}^2 H}{3kT}. \quad (6.17)$$

Следовательно, для парамагнетиков

$$k_m = \frac{J}{H} = \frac{n_0 P_{ат}^2}{3k} \frac{1}{T} = \frac{C}{T}, \quad (6.18)$$

где $C = \frac{n_0 P_{ат}^2}{3k}$ — постоянная Кюри (она зависит от природы вещества). Закономерность

$$k_m = \frac{C}{T} \quad (6.19)$$

называется *законом Кюри*, а выражение (6.18) в целом — *уравнением Ланжевена*. По закону Кюри магнитная восприимчивость парамагнетика обратно пропорциональна абсолютной температуре. Вещества, подчиняющиеся закону Кюри, называют *нормальными парамагнетиками*. Для ряда парамагнетиков закон Кюри не соблюдается (для них имеет место более сложная зависимость магнитной восприимчивости от температуры).

Закон Кюри был найден экспериментально в 1895 г. (до построения теории Ланжевена). Теория Ланжевена дает теоретическое толкование этой закономерности.

Оценка k_m по формуле (6.18) дает для комнатных температур величину порядка 10^{-6} — 10^{-7} (полагаем, что $P_{ат} \approx P_B$).

§ 5. ДИАМАГНЕТИКИ И ПАРАМАГНЕТИКИ

Диамагнитный эффект обусловлен действием внешнего магнитного поля на орбитальное движение электронов, следовательно, он свойственен всем атомам и молекулам. Парамагнитный же эффект проявляется лишь в веществах, у которых магнитный момент атома или молекулы отличен от нуля.

Из этих рассуждений следует, что диамагнитные свойства обязательно будут проявляться у тех веществ, у которых магнитный момент атома или молекулы равен нулю. Для осуществления этого требования нужно, чтобы все орбитальные и спиновые магнитные моменты были полностью скомпенсированы*. Зная, что в целиком заполненных электронных оболочках (K, L, M, N) всегда имеет место указанная компенсация, можно утверждать, что все благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) будут диамагнетиками. Диамагнитными также будут многие ионы (Na^+, Cl^-), электронная конфигурация которых такая же, как у благородных газов.

Для полной компенсации спиновых магнитных моментов внутри атома или молекулы должно быть четное число электронов. Однако

* Орбитальные магнитные моменты двух электронов будут скомпенсированы в том случае, если они одинаковы по величине и противоположны по направлению. Аналогично можно пояснить и компенсацию спиновых магнитных моментов.

ряду элементов, обладающих нечетным числом электронов (Cu^{29} , Ag^{47} , Sb^{51} , Bi^{83}), присущи диамагнитные свойства. Это объясняется тем, что в этих веществах парамагнитный эффект очень мал и не может подавить диамагнитный эффект. Кроме перечисленных веществ, диамагнитными свойствами обладают Pb , Zn , C , Hg , Si , Ge , S , CO_2 , H_2O , стекло, мрамор, большинство органических соединений.

Медь обнаруживает диамагнитные свойства вследствие того, что она имеет лишь один $4s$ -электрон, могущий принять участие в парамагнитном эффекте. Парамагнитный эффект этого валентного электрона несколько меньше, чем суммарный диамагнитный эффект атома меди, обусловленный главным образом наличием у нее в целом заполненной $3d$ -оболочке десяти электронов. Достаточно большой радиус $3d$ -оболочки и большое число электронов в ней определяют превосходство диамагнитного эффекта над парамагнитным, вследствие чего медь слабо диамагнитна. Аналогичные причины ответственны за диамагнетизм серебра, золота, цинка.

Причину диамагнетизма органических соединений можно пояснить, расшифровав формулу (6.14). Из этой формулы видно, что диамагнитный момент молекулы, пропорциональный сумме квадратов радиусов электронных орбит, определяется главным образом орбитальным движением наиболее удаленных электронов. Органические молекулы имеют большие размеры, радиус орбит наиболее удаленных электронов велик, значит и диамагнитный момент молекулы будет достаточно большой.

Правда, теорема Лармора применима лишь к центрально симметричным системам — атомам. Магнитная восприимчивость многоатомных молекул выражается более сложной формулой, состоящей из двух слагаемых, но в одно из слагаемых тоже входит сомножитель в виде суммы квадратов радиусов электронных орбит.

Парамагнитными свойствами должны обладать все атомы и молекулы, имеющие нечетное число электронов, так как в этом случае полный магнитный момент системы не может быть равен нулю. Например, щелочные металлы (Na , K и др.), Al , окись азота (NO). Исключение из этого правила для Cu , Ag и других элементов пояснено выше. Кроме этого, парамагнетиками являются атомы и ионы с незаполненной внутренней оболочкой — элементы переходной группы периодической системы (Cr , Mn , Fe^* , Pt), редкоземельные элементы. Парамагнетиками являются также некоторые смешанные соединения, включая молекулярный кислород и органические бирадикалы. Молекула кислорода парамагнитна, так как в ней есть два неспаренных электрона. Магнитный момент молекулы кислорода равен 2,8 магнетона Бора.

Среди молекулярных соединений диамагнетики встречаются гораздо чаще, чем парамагнетики. Это объясняется тем, что боль-

* При температуре выше точки Кюри (см. ферромагнетизм).

шинство молекул содержит валентные связи, образованные парой электронов с антипараллельными спинами. У таких молекул обычно равен нулю как спиновый, так и орбитальный магнитный момент.

Численное значение магнитной восприимчивости диа- и парамагнетиков мало — порядка 10^{-5} — 10^{-7} . Поэтому отличие их магнитной проницаемости от магнитной проницаемости вакуума незначительно.

В табл. 6.1 приводятся значения магнитной восприимчивости и магнитной проницаемости для некоторых веществ (в системе СГСМ).

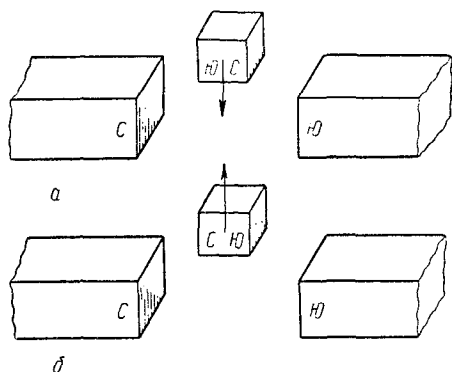


Рис. 6.6

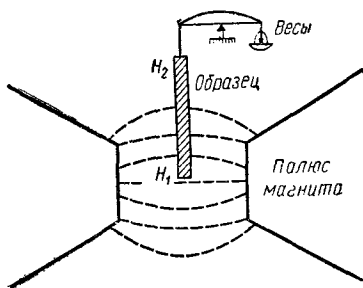


Рис. 6.7

Парамагнетики, намагничиваясь по направлению поля, втягиваются в магнитное поле (рис. 6.6, а), а диамагнетики, намагничиваясь против поля, выталкиваются из него (рис. 6.6. б).

Свойства диа- и парамагнетиков выталкиваться и втягиваться в область наибольшей интенсивности неоднородного магнитного поля используются для измерения магнитной восприимчивости. Схема метода Гуи, основанная на измерении сил, действующих на образец в неоднородном магнитном поле, показана на рис. 6.7.

Таблица 6.1

Вещество	$k_M \cdot 10^6$	$\mu = 1 + 4\pi k_M$
Диамагнетики		
Водород	-0,0050	0,99999937
Бензол	-0,60	0,9999525
Вода	-0,72	0,999991
Медь	-0,82	0,9999897
Стекло	-1,00	0,9999874
Кварц	-1,20	0,9999849
Каменная соль	-1,00	0,9999897
Висмут	-14,0	0,999824

Вещество	$k_M \cdot 10^6$	$\mu = 1 + 4\pi k_M$
Парамагнетики		
Азот	0,0012	1,000000012
Воздух	0,031	1,00000038
Кислород	0,15	1,0000019
Эбонит	1,1	1,000014
Алюминий	1,8	1,000023
Платина	289	1,000360
Жидкий кислород	2700	1,003400

§ 6. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ

Внешнее магнитное поле оказывает двоякое воздействие на электроны проводимости. С одной стороны, магнитное поле искривляет траекторию движения свободных электронов, заставляя их двигаться по винтовой линии, ось которой совпадает с направлением поля. Это будет *диамагнитный эффект* (так называемый диамагнетизм Ландау). С другой стороны, каждый электрон, обладая спиновым магнитным моментом, испытывает ориентирующее воздействие магнитного поля, что соответствует *парамагнитному эффекту*. Оба эффекта имеют квантовый характер, подробное рассмотрение их выходит за пределы общего курса физики, поэтому мы ограничимся лишь некоторыми общими рассуждениями описательного характера.

Л. Д. Ландау теоретическими расчетами показал, что величина диамагнитного эффекта свободных электронов в металле втрое меньше парамагнитного эффекта, поэтому в целом электронный газ парамагнитен.

Если бы электроны проводимости в металле вели себя, как классический электронный газ, «атомы» которого обладают постоянным магнитным моментом, произвольно ориентированным в пространстве, то магнитная восприимчивость такого газа подчинялась бы закону Кюри, т. е. была бы обратно пропорциональна абсолютной температуре. Кроме того, магнитная восприимчивость такого парамагнитного электронного газа должна была бы быть примерно на три порядка выше фактически наблюдаемой парамагнитной восприимчивости металлов.

Но электронный газ подчиняется не классической, а квантовой статистике Ферми — Дирака, основанной на принципе Паули. Принцип Паули налагает значительные ограничения на ориентацию спиновых магнитных моментов электронов проводимости. В соответствии с этим принципом электроны проводимости попарно заполняют свободные энергетические уровни в зоне проводимости металла, причем спины двух электронов, находящихся на одном уровне,

всегда *антипараллельны*, т. е. взаимно компенсируют друг друга. Поэтому в отсутствие внешнего магнитного поля суммарный магнитный момент электронов проводимости металла равен нулю. При наложении внешнего магнитного поля картина изменяется. Электрон, спиновый магнитный момент которого параллелен внешнему магнитному полю, будет обладать меньшей потенциальной энергией, чем электрон с противоположно направленным спиновым магнитным моментом. Таким образом, первый электрон будет находиться в энергетически более выгодном (устойчивом) состоянии, чем второй.

По общему закону физики всякая система стремится перейти в наиболее устойчивое состояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии. В соответствии с этим в результате действия на металл магнитного поля должен происходить поворот антипараллельных спиновых магнитных моментов электронов и подъем их на более высокие уровни, так как на одном уровне не может быть двух электронов с одинаковыми спинами. Это явление называется *парамагнетизмом электронного газа в металлах*.

Но далеко не все электроны проводимости в металле, спиновые магнитные моменты которых были ориентированы противоположно направлению внешнего магнитного поля, могут осуществить опрокидывание спинов за счет энергии внешнего магнитного поля. Электронный газ в металлах является вырожденным (см. гл. 4, § 2—6), вследствие этого только незначительная доля электронов, обладающих энергиями в узкой полосе шириною $2kT$ близ уровня Ферми, может изменить свое энергетическое состояние. Для остальных электронов небольшие изменения энергетического состояния невозможны, так как все соседние энергетические уровни заняты. Энергия опрокидывания спина равна $2P_{\text{в}}\mu_H$ и для напряженности поля порядка 10^4 э оценивается величиной 10^4 эв, поэтому и доля электронов, претерпевающих опрокидывание спина (эта доля оценивается величиной отношения $\frac{T}{T_{\text{в}}}$, где $T_{\text{в}}$ — температура вырождения), очень мала. Как видно, малая величина парамагнитной восприимчивости электронов проводимости в металлах по сравнению с магнитной восприимчивостью классического электронного газа находит простое объяснение.

Расчет показывает, что парамагнитная восприимчивость электронов проводимости $k_{\text{пэ}}$ определяется формулой

$$k_{\text{пэ}} = \frac{nP_{\text{в}}^2}{E_{\text{ф}}}.$$

Вследствие того, что концентрация электронов проводимости (n) в металлах и энергия Ферми ($E_{\text{ф}}$) практически не зависят от температуры, парамагнитная восприимчивость электронов проводимости в металлах тоже не зависит или слабо зависит от температуры. Такой *температурно независимый парамагнетизм* наблюдается у щелочных, щелочно-земельных и некоторых других металлов.

В полупроводниках концентрация электронов проводимости резко возрастает с повышением температуры (гл. 5, § 6), поэтому и парамагнитная восприимчивость полупроводников сильно зависит от температуры (в простейшем случае — экспоненциальная зависимость).

§ 7. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ. СПИНОВАЯ ПРИРОДА ФЕРРОМАГНЕТИЗМА

Диамангнитные и парамагнитные вещества обладают слабо выраженными магнитными свойствами, которые могут быть обнаружены лишь с помощью высокочувствительной аппаратуры. Ферромагнетики же — тела сильно магнитные. Проявление их магнитных свойств обнаруживается весьма просто, так как ферромагнетики сильно намагничиваются даже в слабых магнитных полях.

Слово *ферромагнетизм* происходит от латинского Ferrum — железо, так как впервые ярко выраженные магнитные свойства были обнаружены в железных рудах и в железе. Всего имеется девять химических элементов, обладающих ферромагнитными свойствами: железо, никель, кобальт, гадолиний, эрбий, диспрозий, тулий, гольмий и тербий. Ферромагнитные свойства последних пяти редкоземельных элементов проявляются только при очень низких температурах.

Несмотря на то что всего девять химических элементов являются ферромагнетиками, число ферромагнитных веществ очень велико. Ферромагнетиками могут быть сплавы нескольких ферромагнитных элементов, сплавы ферромагнитных элементов с неферромагнитными и даже некоторые сплавы из неферромагнитных элементов (гейслеровы сплавы).

Ферромагнитное состояние возникает в некоторых парамагнитных веществах при понижении температуры. Основные свойства ферромагнетиков таковы.

1 Магнитная проницаемость ферромагнетиков зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Характер этой зависимости для железа показан на рис. 6.8, из которого видно, что при малых напряженностях намагничивающего поля магнитная проницаемость резко возрастает по мере увеличения H , достигая максимума при $H \approx 2,5$ э. При дальнейшем увеличении H μ снова уменьшается и приближается к единице в очень сильных намагничивающих полях. Последнее обстоятельство (малая магнитная проницаемость при очень сильных полях) показывает бесполезность применения железа (или других ферромагнетиков) в качестве сердечника электромагнита в экспериментах по достижению полей порядка сотен тысяч эрстед.

2. Ферромагнетики обладают *остаточным магнетизмом*, т. е. они могут сохранять состояние намагниченности и при отсутствии намагничивающего поля. Остаточный магнетизм является

результатом *магнитного гистерезиса*, который наблюдается при перемагничивании ферромагнетика и проявляется в том, что изменение намагниченности ферромагнетика в переменном магнитном поле отстает от изменения напряженности намагничивающего поля («гистерезис» в переводе на русский язык значит — отставание).

Поясним сущность магнитного гистерезиса по рис. 6.9. По оси абсцисс рис. 6.9 отложена напряженность намагничивающего поля, а по оси ординат — вектор намагниченности ферромагнитного образца. Если ферромагнетик ранее не был намагничен, то с возрастанием величины H намагниченность его будет возрастать в соответствии с кривой OA (кривая начального намагничивания). При некоторой напряженности поля H_s кривая намагничивания переходит в горизонтальную прямую — ферромагнетик намагничивается

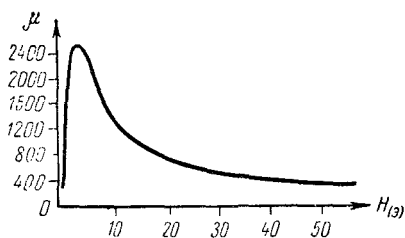


Рис. 6.8

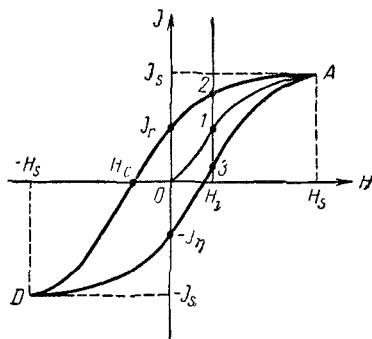


Рис. 6.9

до насыщения, приобретая при этом максимальное для него значение вектора намагниченности J_s . Уменьшение H будет сопровождаться уменьшением J , которое пойдет по кривой AJ_r . Ордината J_r (при $H = 0$) соответствует величине остаточной намагниченности ферромагнетика. Для того чтобы полностью размагнитить образец, к нему надо приложить противоположное по знаку поле напряженностью H_c . Величина H_c будет показывать *задерживающую, или коэрцитивную, силу* данного ферромагнетика. Дальнейшее увеличение отрицательного поля приведет в точке D к намагниченности до насыщения $-J_s$ в другом направлении, а уменьшение поля до нуля — к остаточной намагниченности $-J_r$. Повторное увеличение положительного значения H приведет к изменению намагниченности образца в соответствии с кривой $-J_rA$. Таким образом, видно, что намагниченность ферромагнетика не является однозначной функцией напряженности намагничивающего поля, а зависит еще от предшествующего состояния намагниченности: одной и той же напряженности поля H_1 будут соответствовать три значения J , обозначенные цифрами 1, 2, 3.

Замкнутая кривая, изображенная на рис. 6.9, называется *петлей гистерезиса*. Вид этой петли для разных ферромагнетиков различен. Площадь петли гистерезиса пропорциональна затрате энергии на однократное перемагничивание ферромагнитного образца.

3. При некоторой температуре, называемой *точкой Кюри*, ферромагнетик теряет ферромагнитные свойства и при более высокой температуре ведет себя как обычный парамагнетик. Точки Кюри для некоторых ферромагнетиков приводятся в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Вещество	Ферромагнитная точка Кюри, °С	Вещество	Ферромагнитная точка Кюри, °С
Железо	770	Тулий	-222
Кобальт	1127	Эрбий	-253 (-220)
Никель	357	Сплав Гейслера	200
Гадолиний	16	Сплав марганец 50% висмут	340
Диспрозий	-168		
Тербий	-43		

В § 2 гл. 6 описана группа явлений, в которых обнаруживается связь между механическим и магнитным моментом атомных носителей магнетизма в ферромагнитных телах (гиромагнитные опыты).

В опытах Эйнштейна и де Гааза, а также в опытах А. Ф. Иоффе и П. Л. Капицы было обнаружено, что гиромагнитное отношение, найденное в этих опытах ($G_{сп}$), в два раза больше орбитального гиромагнитного отношения ($G_{орб}$). Таким образом, из гиромагнитных опытов было установлено, что основным фактором магнетизма в ферромагнитных телах является спин. Следовательно, магнитный момент ферромагнетиков обусловлен упорядоченной ориентацией спиновых магнитных моментов электронов.

§ 8. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

Измерение магнитных моментов атомов ферромагнитных элементов показало, что они по порядку величины такие же, как у атомов парамагнитных элементов, т. е. составляют несколько магнетонов Бора. Но даже в очень сильных магнитных полях намагниченность парамагнетиков проявляется очень слабо, а ферромагнетики приобретают высокую степень намагниченности и в сравнительно слабых внешних магнитных полях. В чем же причина столь необычных свойств ферромагнетиков?

Спиновая природа ферромагнетизма, обнаруженная гиромагнитными опытами, позволяет высказать предположение, что необхо-

димым условием существования ферромагнетизма является наличие в атомах ферромагнетиков нескомпенсированных спиновых магнитных моментов электронов.

Действительно, у всех ферромагнитных элементов в недостроенной оболочке имеются нескомпенсированные спины электронов (у железа, например, 4 нескомпенсированных спина, у кобальта — 3, у никеля — 2).

Но это необходимое условие — наличие нескомпенсированных спинов в недостроенных оболочках атома — еще не достаточно для возникновения ферромагнетизма. У марганца имеется 5 нескомпенсированных спинов, у хрома — 4, но оба они не ферромагнитны.

Заметив, что ферромагнетизм проявляется только у кристаллических тел, будем причину его искать в кристаллическом строении ферромагнетиков.

Оказывается, что возможность ферромагнетизма определяется таким правилом: отношение параметра кристаллической решетки к диаметру электронной орбиты, на которой находится электрон с нескомпенсированным спином, должно быть больше 1,5, т. е.

$$\frac{d}{2R} > 1,5, \quad (6.20)$$

где d — параметр решетки, R — радиус орбиты электрона с нескомпенсированным спином.

Для хрома и марганца правило формулы (6.20) не выполняется, поэтому они не ферромагнитны. Но некоторые сплавы внедрения на основе марганца и хрома являются ферромагнитными. Это относится к сплавам, у которых параметр решетки d увеличен (из-за внедрения в решетку атомов второй компоненты сплава) до величины, соответствующей условию (6.20). То же самое можно сказать про ферромагнитный сплав Гейслера ($\text{Cu}_2\text{Mn Al}$), состоящий из неферромагнитных металлов. Сплав Гейслера является ферромагнитным вследствие сочетания двух обстоятельств: 1) в него входит элемент (марганец), имеющий в недостроенной M -оболочке нескомпенсированные спины; 2) параметр кристаллической решетки сплава и диаметр орбиты электронов с нескомпенсированным спином таковы, что удовлетворяют неравенству (6.20).

Таким образом, кристаллическое строение вещества является одним из определяющих факторов принадлежности или непринадлежности данного вещества к категории ферромагнетиков.

§ 9. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

Поведение парамагнетиков во внешнем магнитном поле показывает, что оно (поле) не способно обеспечить столь высокую степень ориентации элементарных моментов атомов, которая имеет место у ферромагнетиков.

Первая попытка объяснения причины сильной намагничиваемости ферромагнетиков принадлежит русскому физiku Б. Л. Розингу (1892), который высказал соображение о том, что в ферромагнетиках и в отсутствие внешнего магнитного поля существуют особые силы, которые вызывают намагничивание различных участков ферромагнетика. Но наука о строении вещества была в то время еще на очень низком уровне (не было сведений не только об электронной структуре атома, но и об электроне, который был открыт в 1897 г.), поэтому идея Розинга не могла получить соответствующего развития.

В 1907 г. французский физик П. Вейс высказал гипотезу о причинах спонтанной намагниченности ферромагнетиков.

Сущность этой гипотезы состоит в том, что в кристалле ферромагнетика (при температуре ниже точки Кюри) возникают какие-то силы, названные силами «молекулярного поля», обеспечивающие параллельную ориентацию элементарных магнетиков в определенных областях, которые становятся вследствие этого *спонтанно* (самопроизвольно) намагниченными до насыщения независимо от наличия или отсутствия внешнего магнитного поля.

Учитывая, что в отсутствие внешнего поля ферромагнетики могут быть и не намагничены, Вейс высказал вторую гипотезу, согласно которой ферромагнитный кристалл состоит из большого числа очень малых (но макроскопических) областей — *доменов*. Каждый домен спонтанно намагничен до насыщения, но магнитные моменты отдельных доменов направлены различно, так что при отсутствии внешнего магнитного поля полный магнитный момент ферромагнетика равен нулю. Гипотеза Вейса о доменной структуре ферромагнетиков получила теоретическое обоснование в работах Ландау и Лившица в 1935 г.

§ 10. СИЛЫ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Естественным было бы предположить, что между спиновыми магнитными моментами проявляется обычное магнитное взаимодействие, которое и обеспечивает спонтанное намагничивание внутри домена. Но расчет показывает, что энергия магнитного взаимодействия спинов настолько мала (порядка 10^{16} эрг), что уже при температуре минус 200° С энергия теплового движения атомов оказалась бы достаточной для разрушения этих связей. Поэтому самопроизвольная намагниченность не может возникать за счет магнитного взаимодействия.

Немагнитная природа «молекулярного поля» в ферромагнетиках была доказана в 1927 г. опытами Я. Г. Дорфмана. Он измерял отклонения пучков электронов при прохождении их через намагниченную ферромагнитную фольгу. Схема опыта Дорфмана показана на рис. 6.10. Пучок электронов пропусклся через тонкую нике-

левую фольгу, намагниченную до насыщения, после чего падал на фотопластинку. Если бы в никеле существовало сильное магнитное поле, то электроны, прошедшие через фольгу, должны были бы значительно отклоняться до положения *a*. По расчету (с учетом геометрии установки) выходило, что отклонение пучка электронов в намагниченной фольге по сравнению с пучком электронов, прошедшим через ненамагниченную фольгу, должно составлять примерно 2 см. Опыт же показал, что отклонение очень незначительно (см. положение *b*), следовательно, в ферромагнитной фольге нет сильного магнитного поля, достаточного для спонтанного намагничивания.

Развитие квантовой механики позволило в конце 20-х годов текущего столетия создать теорию, раскрывающую природу сил, приводящих к упорядоченной ориентации спинов внутри доменов (Френкель, Гейзенберг). По этой теории решающая роль в создании состояния спонтанного намагничивания отводится силам обменного взаимодействия, речь о которых уже была в первой главе.

Когда атомы ферромагнетика образуют кристаллическую решетку, то их валентные электроны обобществляются, а волновые функции электронов соседних атомов перекрываются, вследствие чего обменное взаимодействие становится достаточно большим. Наличие обменного взаимодействия приводит к изменению энергии системы, причем энергия взаимодействия электронов будет различной при параллельной и антипараллельной ориентации спинов.

В «обменной» модели Френкеля—Гейзенберга задача сводится к вычислению так называемого обменного интеграла (он и служит мерой обменной энергии), значение которого зависит от отношения параметра кристаллической решетки d к диаметру незаполненной электронной оболочки атома ($2R$).

Зависимость величины и знака обменного интеграла A от названного выше отношения качественно представляется графиком, изображенным на рис. 6.11.

Из графика видно, что обменный интеграл имеет положительное значение при $\frac{d}{2R} > 1,5$, а при $\frac{d}{2R} < 1,5$ он становится отрицательным.

Характер ориентации спинов взаимодействующих электронов определяется знаком обменного интеграла. Если обменный интеграл

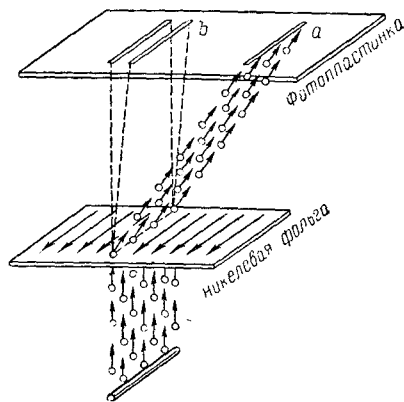


Рис. 6.10

положителен, то энергетически выгодной будет параллельная ориентация спинов взаимодействующих электронов, если же обменный интеграл отрицателен, то более выгодной будет антипараллельная ориентация спинов. Ферромагнитному состоянию соответствует параллельное расположение спинов, которое и определяет спонтанное намагничивание, характерное для ферромагнетиков. Антипараллельная же ориентация спинов взаимодействующих электронов соответствует антиферромагнитному состоянию (см. § 17).

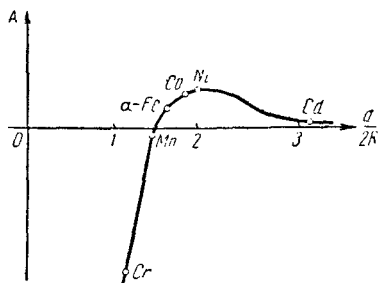


Рис. 6.11

Таким образом, критерием для проявления ферромагнетизма является положительное значение обменного интеграла ($A > 0$). Пользуясь иллюстративной кривой рис. 6.11, легко пояснить правило формулы (6.20). Действительно, при $\frac{d}{2R} > 1,5$ обменный интеграл положителен, что и необходимо для ферромагнетика.

§ 11. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ДОМЕНОВ

Причину образования доменов внутри ферромагнитного кристалла можно пояснить, исходя из известного положения о том, что устойчивым состоянием системы является то состояние, которому соответствует минимум свободной энергии.

Если бы ферромагнитный кристалл был весь спонтанно намагничен до насыщения, то он представлял бы собой постоянный магнит, создающий внешнее магнитное поле, которое обладает определенной потенциальной энергией (рис. 6.12, а). Стрелкой обозначен магнитный момент домена. Если этот же кристалл состоит из двух доменов с противоположной ориентацией спинов (рис. 6.12, б), то внешнее магнитное поле будет обладать уже вдвое меньшей энергией, чем в первом случае. Если в кристалле возникают четыре домена (рис. 6.12, в), то энергия внешнего магнитного поля уменьшается в четыре раза. Вообще, энергия внешнего магнитного поля уменьшится примерно в N раз, по сравнению с энергией однодоменного кристалла, если кристалл будет состоять из N доменов с взаимно противоположными магнитными моментами.

Еще более выгодной с энергетической стороны является доменная структура, изображенная на рис. 6.12, г и д. В этом случае магнитное поле замыкается внутри кристалла, а вне его оно практически равно нулю. Граничные домены в виде трехгранных призм (их магнитные моменты на рис. 6.12, г и д изображены горизонтальными стрелками) называются *замыкающими доменами*, так как

они замыкают магнитное поле основных доменов внутри кристалла. Боковые поверхности замыкающих доменов в этой модели составляют угол 45° с вектором намагничивания основных доменов.

Процесс дробления кристалла на домены имеет определенный предел. Дело в том, что дробление кристалла на домены связано с образованием новых поверхностей, разграничивающих домены. Граничные слои обладают некоторым количеством связанной с ними энергии, так как на противоположных сторонах граничного слоя намагниченность направлена антипараллельно. Обменные силы в ферромагнетиках способствуют параллельной и противостоят антипараллельной ориентации спиновых магнитных моментов, следовательно, для образования граничных слоев между доменами нужно затратить соответствующую энергию.

Очевидно, процесс дальнейшего дробления доменов станет энергетически невыгодным при таких размерах доменов, когда энергия, необходимая для образования новых граничных слоев между доменами, станет больше того выигрыша в энергии, который происходит за счет уменьшения энергии внешнего магнитного поля ферромагнетика, соответствующего дальнейшему дроблению доменов.

Очень малые ферромагнитные кристаллы оказываются однодоменными, т. е. состоят из одного домена. Доказательством этого служит широко известное явление намагничивания опилок при обработке некоторых ферромагнитных материалов. Например, при обработке ненамагниченного железного или стального прутка слесарной пилой получаются намагниченные опилки.

§ 12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ДОМЕНОВ

Вопрос о доменной структуре ферромагнетиков, высказанный в начале XX в. в качестве рабочей гипотезы для объяснения свойств ферромагнетиков, сейчас находит всеобщее признание, так как получил экспериментальное подтверждение.

Хотя линейные размеры доменов невелики: $10^{-2} \div 10^{-5}$ см (при размерах частиц порядка 10^7 см домены не возникают), но их

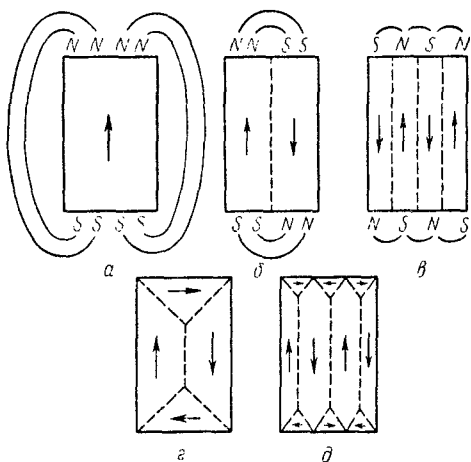


Рис. 6.12

можно наблюдать в микроскоп, используя методику, аналогичную методике порошковой магнитной дефектоскопии.

В 1931 г. советские ученые Н. С. Акулов и М. Ф. Дехтяр и американский физик С. Биттер почти одновременно и независимо друг от друга предложили метод наблюдения доменной структуры ферромагнетиков.

Метод порошковых фигур состоит в следующем. Кристалл ферромагнетика тщательно полируется (лучше посредством электрополировки) и на полированную поверхность наносится капля водной суспензии тонко измельченного ферромагнитного порошка (например, магнетита Fe_3O_4). Частицы порошка оседают на границах между доменами (на местах выхода силовых линий магнитного

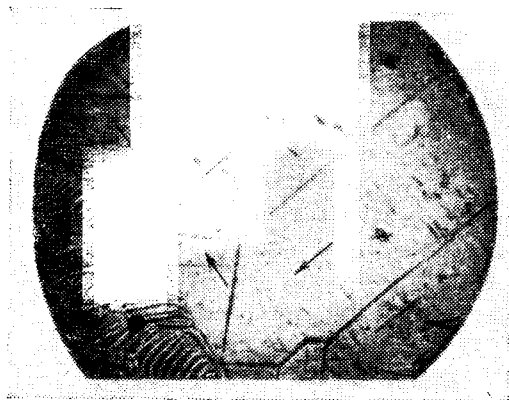


Рис. 6.13

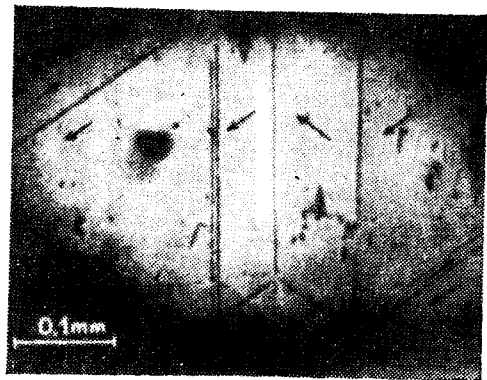


Рис. 6.14

поля), которые становятся видимыми под микроскопом. Фигуры доменной структуры, наблюдаемые таким способом, получили название фигур Акулова — Биттера. На рис. 6.13 приводится одна из микрофотографий таких фигур.

На рис. 6.14 показаны полосы Акулова — Биттера на поверхности монокристалла кремнистого железа. Стрелками указаны направления намагниченности доменов.

Реальные доменные структуры ферромагнетиков обычно бывают довольно сложными, так как зависят от многих причин, в числе которых основными являются: 1) кристаллическая решетка ферромагнетика; 2) наличие примесей; 3) термическая обработка образца; 4) механическая обработка материала.

В качестве иллюстрации на рис. 6.15 приводится фотография фигур Акулова — Биттера в виде «елочки».

Переходный слой, разделяющий два домена, намагниченных в противоположных направлениях, называется *стенкой Блоха*. Идея введения представления о стенке Блоха связана с тем, что, исходя из термодинамических соображений, изменение направления

спинов не может происходить скачком на какой-то атомной плоскости. Более вероятно, что изменение направления спинов происходит постепенно и захватывает много (десятки или даже сотни) атомных плоскостей. Причина постепенности этого перехода обусловлена тем, что для такого изменения направления спинов обменная энергия меньше, чем для случая, когда изменение направления спина происходило бы скачком. Структура переходного слоя между доменами изображена на рис. 6.16.

Метод порошковых фигур обладает рядом недостатков. Он не позволяет проследить за быстрыми изменениями доменной структуры, которые происходят, например, в поле переменного электрического тока (частота 50 гц). Это объясняется инерционностью магнитного порошка, не успевающего следовать за быстрыми перемещениями междоменных границ. Кроме того, использование

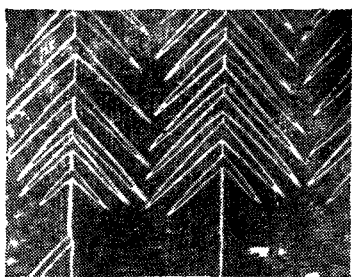


Рис. 6.15

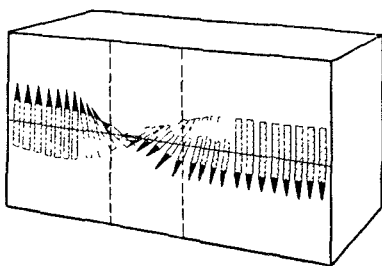


Рис. 6.16

в этом методе жидкой суспензии ограничивает интервал температур, в котором можно наблюдать порошковые фигуры.

В настоящее время разработаны магнитооптические методы изучения доменной структуры, которые свободны от указанных недостатков метода порошковых фигур.

Методика, основанная на эффекте Фарадея (вращение плоскости поляризации светового луча в магнитном поле), может быть использована для исследования очень тонких (прозрачных) ферромагнитных пленок. Ферромагнитная пленка помещается между поляризатором и анализатором, поляризованный свет, проходя через домены, испытывает разное вращение плоскости поляризации (направление вращения зависит от направления магнитного поля в домене), поэтому после прохождения через анализатор лучи света, прошедшие через домены с разной ориентацией магнитного поля, будут иметь различную интенсивность. Доменная структура наблюдается в виде темных и светлых полос (или других фигур).

Другой магнитооптический метод основан на том, что при отражении поляризованного света от намагниченного ферромагнетика

плоскость поляризации луча несколько изменяется в зависимости от направления и интенсивности намагниченности. Поскольку намагниченность в различных доменах направлена по-разному, постольку и свет, отраженный от разных доменов, будет в различной степени гаситься при прохождении через анализатор. При фокусировке изображения на экран (или фотопластинку) домены представляются в виде полос различной освещенности.

Границы доменов не совпадают с границами отдельных кристаллов поликристаллического ферромагнетика или же с границами блоков кристаллической мозаики в монокристаллических или крупнозернистых образцах.

Структура ферромагнитных доменов (их размеры, форма, ориентация векторов намагниченности) должна удовлетворять условию минимума свободной энергии ферромагнитного кристалла, основными слагающими которой являются энергия обменного взаимодействия и энергия магнитных полюсов (т. е. энергия внешнего магнитного поля, создаваемого ферромагнетиком).

Установлено, что при наложении механических напряжений доменная структура изменяется. Это связано с тем, что при наложении механических напряжений изменяется энергетическое состояние ферромагнетика, следовательно, сдвигаются и условия минимума свободной энергии.

§ 13. МЕХАНИЗМ НАМАГНИЧИВАНИЯ ФЕРРОМАГНЕТИКА

Если ферромагнетик поместить во внешнее магнитное поле, то оно, воздействуя на магнитные моменты доменов, приведет к смещению границ между доменами и к повороту направления спинов внутри доменов. Оба эти эффекта вызовут намагничивание образца,

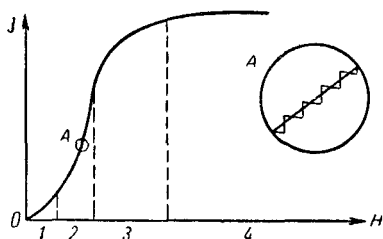


Рис. 6.17

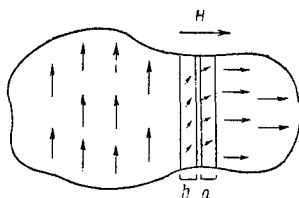


Рис. 6.18

которое называют *техническим намагничиванием*, в отличие от спонтанного намагничивания, всегда (и без наличия внешнего магнитного поля) имеющего место внутри доменов.

Типичная кривая намагничивания поликристаллического ферромагнетика приводится на рис. 6.17. На этой кривой можно раз-

личить четыре участка, обозначенные цифрами 1—4. Первый участок соответствует очень малым полям. Преобладающим механизмом намагничивания на этом участке будут процессы обратимого упругого смещения границ доменов. Сущность этого механизма сводится к тому, что границы доменов, вектор намагниченности которых составляет с H небольшой угол, смещаются в сторону увеличения размеров этих наиболее удачно расположенных доменов за счет уменьшения объема соседних доменов с иным направлением спонтанной намагниченности. На рис. 6.18 положение a границы домена соответствует отсутствию внешнего магнитного поля, положение b — смещению границы при наложении слабого магнитного поля, направление которого показано вектором H . После снятия внешнего поля граница между доменами снова возвращается в прежнее положение a , т. е. остаточная намагниченность не возникает. Отсюда ясно, почему такого рода смещения границ доменов называют обратимыми и упругими.

Смещение границ доменов можно наблюдать под микроскопом (метод порошковых фигур Акулова-Биттера), если ферромагнитный образец поместить в медленно возрастающее магнитное поле.

Увеличение напряженности внешнего поля приводит далее к необратимым процессам — к скачкообразной переориентировке спинов (см. рис. 6.17, участок 2). При достаточной величине намагничивающего поля домены, вектор намагниченности которых составляет большой угол с направлением поля H , будут обладать большой потенциальной энергией, т. е. окажутся в энергетически невыгодном состоянии. Вследствие этого происходит переориентация магнитного момента в сторону уменьшения угла с H . Внутри домена вследствие наличия сил обменного взаимодействия, все спины ориентированы параллельно. Переориентация спинов внутри одного домена происходит не постепенно, а скачкообразно: спины внутри домена поворачиваются одновременно.

Если изобразить небольшой кусочек участка 2 в сильно увеличенном масштабе, то окажется, что кривая линия имеет ступенчатую структуру (см. рис. 6.17, A). Каждой ступеньке соответствует «прокидывание» спинов в одном или нескольких доменах. Скачкообразное изменение намагниченности ферромагнетика можно обнаружить, если намагничиваемый образец поместить внутри катушки, концы которой присоединяются к усилителю, а после усиления сигналы подаются на динамик. При увеличении H будет происходить «прокидывание» спинов, вызывающее скачки намагниченности, что приведет к изменению магнитного потока через катушку. Последнее наводит в катушке слабый индукционный ток, который после усиления создает в динамике щелчки или шорохи (эффект Баркгаузена, 1919 г.).

Участок 3 кривой технического намагничивания (см. рис. 6.17) называется областью вращения. Процесс намагничивания на этом участке состоит в том, что магнитные моменты доменов, составляющие

уже небольшой угол с H , постепенно поворачиваются до полного совпадения с направлением H , что будет соответствовать намагниченности до насыщения.

Схематически процесс технического намагничивания показан на рис. 6.19: a — соответствует ненамагниченому состоянию, b и $в$ — росту «выгодных» доменов за счет «невыгодных», $г$ — состоянию технического насыщения.

При дальнейшем возрастании напряженности поля H выше состояния технического насыщения (см. рис. 6.17, участок 4) все же происходит незначительное увеличение намагниченности образца. Этот процесс называется *парапроцессом*.

Поясним сущность парапроцесса. Парапроцесс называют иначе истинным намагничиванием, так как в отличие от описанных выше

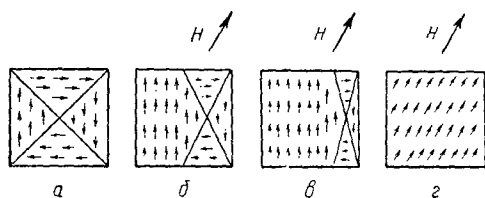


Рис. 6.19

стадий технического намагничивания при парапроцессе возрастает величина намагниченности внутри самих спонтанных областей — доменов. Состояние магнитного насыщения, которое изображено на рис. 6.19, $г$, только в первом приближении отражает действительную

картину. Такую абсолютно строгую ориентацию всех спиновых магнитных моментов внутри доменов можно наблюдать только при абсолютном нуле, когда отсутствует дезориентирующее действие теплового движения (абсолютное магнитное насыщение). При всех других температурах, отличных от абсолютного нуля, за счет теплового движения некоторые спины приобретают антипараллельную ориентацию, что ведет к уменьшению величины спонтанной намагниченности. По мере повышения температуры дезориентация спинов возрастает, а в точке Кюри спонтанная намагниченность совершенно исчезает, так как число спинов внутри домена, ориентированных параллельно и антипараллельно, становится одинаковым.

Дезориентирующее действие теплового движения гасится ориентирующим действием сильного внешнего магнитного поля: некоторые антипараллельно направленные спины будут переориентированы в направлении спонтанной намагниченности и последняя будет расти. В этом и состоит парапроцесс. В слабых магнитных полях (до достижения технического насыщения) парапроцесс тоже имеет место, но он перекрывается процессами смещения и вращения. В сильных же полях, когда закончилось техническое насыщение, парапроцесс отчетливо проявляется.

Отличие парапроцесса от обычного парамагнитного намагничивания, которое наблюдается в ферромагнетиках выше точки Кюри; состоит в том, что парамагнитная восприимчивость умень-

шается с повышением температуры, а магнитная восприимчивость парапроцесса возрастает с повышением температуры, достигая максимума в точке Кюри. Такая зависимость парапроцесса от температуры совершенно ясна: с повышением температуры возрастает число антипараллельных спинов, следовательно, увеличивается и эффект намагничивания от возвращения этих спинов к параллельной ориентации. При обычных температурах парапроцесс дает малый прирост намагниченности. Но при температурах, близких к точке Кюри, где роль процессов смещения и вращения уменьшается, а роль парапроцесса, наоборот, резко возрастает, парапроцесс почти полностью определяет состояние намагниченности ферромагнетика.

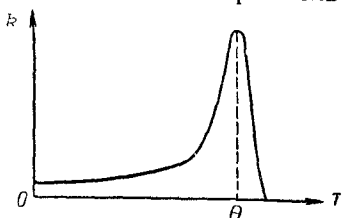


Рис. 6 20

Общая магнитная восприимчивость ферромагнетиков в слабых полях растет с повышением температуры, достигая резкого максимума близ точки Кюри (см. рис. 6.20). Такой температурный ход магнитной восприимчивости объясняется тем, что с ростом температуры в областях, удаленных от точки Кюри, облегчается процесс смещения границ между доменами, а вблизи точки Кюри парапроцесс осуществляется даже при малой напряженности намагничивающего поля. Крутое падение магнитной восприимчивости после максимума связано с исчезновением самопроизвольной намагниченности ферромагнетика.

§ 14. МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ

Механизм процесса технического намагничивания ферромагнетиков, упрощенное описание которого дано в предыдущем параграфе, на самом деле является значительно более сложным вследствие анизотропии магнитных свойств ферромагнитных кристаллов.

Дело в том, что в кристаллах ферромагнетика существуют кристаллографические направления легкого и трудного намагничивания. Для намагничивания монокристаллического образца до насыщения вдоль одной из осей легкого намагничивания нужно затратить меньшую энергию, чем для такого же намагничивания вдоль оси трудного намагничивания.

На рис. 6 21 изображена элементарная кристаллическая ячейка α -железа (объемно-центрированная кубическая решетка) и указаны основные кристаллографические направления. Направлением легкого намагничивания в кристалле железа является направление, совпадающее с ребром куба $[100]$. Таких осей в кристалле три, следовательно, в кристалле железа имеется шесть направлений легкого намагничивания (для каждой оси — два направления). Направление пространственной диагонали куба $[111]$ в кристалле железа является

направлением трудного намагничивания. Направление $[110]$ — диагональ грани куба — соответствует направлению среднего намагничивания.

В кристалле никеля (ранецентрированная кубическая решетка) осям легкого намагничивания соответствует направление $[111]$, а осям трудного намагничивания направление $[100]$.

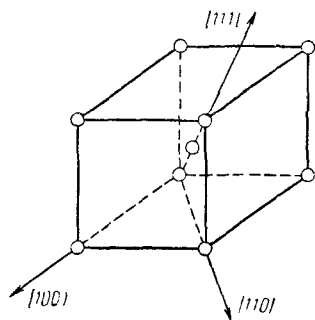


Рис. 6.21

Кобальт, кристаллизующийся в гексагональной системе, имеет одну ось легкого намагничивания, совпадающую с осью призмы.

На рис. 6.22 изображены кривые намагничивания монокристаллов: *a* — железа; *б* — никеля; *в* — кобальта. По оси абсцисс показана напряженность намагничивающего поля в эрстедах, а по оси ординат — магнитная индукция образца в гауссах*. Из рис. 6.22, *a* видно, что если монокристалл железа намагничивать вдоль оси $[100]$, то для намагничивания до насыщения достаточно приложить внешнее поле напряженностью 40—50 э, а для намагничивания до насыщения вдоль оси $[111]$ — более 400 э.

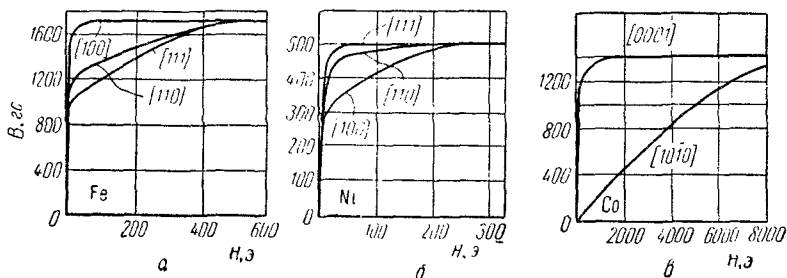


Рис. 6.22

Энергия, затрачиваемая для намагничивания образца, будет пропорциональна площади фигуры, ограниченной осью ординат, кривой намагничивания и горизонтальной прямой, проведенной из точки насыщения к оси ординат (рис. 6.23). По оси абсцисс

* Характер кривой намагничивания не изменяется, если по оси ординат откладывать магнитную индукцию или намагниченность образца (изменится только масштаб), так как J пропорционально B (при достаточно большом значении H , когда μ ферромагнетика мало зависит от H).

этого рисунка отложена напряженность намагничивающего поля, а по оси ординат — намагниченность ферромагнетика. Математически величина энергии намагничивания, отнесенная к единице объема ферромагнетика, определится значением интеграла $\int_0^{J_s} H \cdot dJ$,

где J_s соответствует намагниченности в состоянии магнитного насыщения.

Мерой магнитной анизотропии для данного направления может служить работа, которую должны совершить силы внешнего намагничивающего поля для того, чтобы единицу объема ферромагнетика, намагниченную до насыщения вдоль оси легчайшего намагничивания, намагнитить до насыщения по данному направлению.

Если вычислить энергию анизотропии намагничивания, как разность энергий намагничивания монокристалла кобальта для осей трудного и легкого намагничивания, то получится величина порядка 5×10^6 эрг · см³. Для монокристаллов железа энергия анизотропии намагничивания при комнатной температуре оценивается величиной $1,4 \times 10^5$ эрг · см³.

Усложнение картины технического намагничивания, вызванное магнитной анизотропией ферромагнетиков, объясняется зависимостью энергии «опрокидывания» спинов внутри доменов не только от направления магнитного поля, но и от кристаллографического направления. Вероятнее всего, что спины доменов вначале повернутся в направлении одной из осей легкого намагничивания, которая образует меньший угол с H , а при возрастании H станут возможны повороты спинов и вдоль осей среднего и трудного намагничивания, если эти оси составляют с H меньший угол, чем оси легкого намагничивания.

Естественно, что магнитная анизотропия проявляется в монокристаллических образцах, а в поликристаллических не обнаруживается.

Поскольку энергия намагничивания монокристалла железа вдоль оси [100] в 5—10 раз меньше, чем для поликристаллического железа было бы заманчиво изготавливать сердечники трансформаторов и другие детали электрических устройств, подвергающиеся перемагничиванию, из монокристаллов (или монокристаллических пластин — для устранения вихревых токов), соответственно ориентируя их оси легкого намагничивания. Но изготовление крупных монокристаллов ферромагнетиков технически очень сложно и, можно сказать, пока еще не освоено. Однако посредством прокатки железных

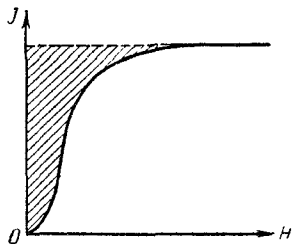


Рис. 6.23

листов можно в них создать кристаллографическую текстуру (преимущественная ориентация определенных осей микрокристалликов вдоль направления прокатки), которая вызывает магнитную анизотропию материала.

Для того чтобы показать, что затронутый вопрос не праздный, укажем на один факт. В 1957 г. в Англии для создания электрических импульсов в 200 000 а в установке «Зета», предназначенной для исследования термоядерных реакций, был смонтирован большой сердечник трансформатора тороидальной формы из кремнистого железа с *ориентированными зернами*. Общая масса магнитного материала для трансформатора составила свыше 100 т. Очевидно, затраты, связанные с изготовлением сердечника трансформатора, обладающего определенной магнитной текстурой (преимущественная ориентация осей легкого намагничивания по желаемому направлению), вполне оправдывается уменьшением потерь энергии, затрачиваемой на перемагничивание сердечника.

§ 15. МАГНИТОСТРИКЦИЯ

Явление магнитострикции состоит в изменении формы и размеров тел под влиянием намагничивания. Вообще говоря, свойством магнитострикции обладают все тела, но у ферромагнетиков оно выражено более заметно.

Магнитострикция была впервые обнаружена английским физиком Джоулем в 1842 г. Джоуль заметил, что железный образец при внесении в магнитное поле меняет форму, удлиняясь по одному направлению относительно поля и укорачиваясь по другому.

Количественно магнитострикция определяется физической величиной, получившей название *константы магнитострикции* λ^* , которая является не чем иным, как относительным удлинением образца $\lambda = \frac{\Delta l}{l}$.

Продольная магнитострикция (изменение размеров образцов по направлению поля) может быть как положительной, так и отрицательной. Как правило, положительной продольной магнитострикции соответствует отрицательная поперечная магнитострикция. Объем ферромагнетика при этом почти не изменяется (тонкими экспериментами обнаружена и объемная магнитострикция).

Никель и кобальт обладают отрицательной продольной магнитострикцией ($\lambda < 0$). Для железа в слабых полях ($H < 400$ э) $\lambda > 0$, а в сильных ($H > 400$ э) $\lambda < 0$, при $H = 400$ э $\lambda = 0$.

* Константа магнитострикции не является постоянной величиной для данного ферромагнетика, она изменяется (и даже меняет знак) с изменением напряженности намагничивающего поля. В монокристаллах ферромагнетиков наблюдается анизотропия магнитострикции.

Численное значение λ невелико: $10^5 - 10^6$. Для никеля, например, $\lambda = -3 \times 10^5$.

Явление магнитострикции используется при конструировании ультразвуковых генераторов волн. Если ферромагнитный сердечник поместить внутри катушки, которая будет питаться переменным током ультразвуковой частоты, то, вследствие магнитострикции, стержень будет пульсировать с удвоенной частотой. Магнитострикция относится к категории четных эффектов, характер которых не меняется при перемене знака магнитного поля, поэтому и частота магнитострикционных колебаний будет вдвое больше частоты подмагничивающего переменного тока. Если магнитострикционный генератор находится, кроме того, в постоянном подмагничивающем поле достаточно большой интенсивности (чтобы напряженность результирующего поля не меняла знака), то частота магнитострикционных колебаний будет одинакова с частотой переменного тока.

Наибольшая амплитуда магнитострикционных колебаний стержня достигается при выполнении условий магнитострикционного резонанса (частота вынужденных колебаний стержня, определяемая частотой переменного тока, должна совпадать с частотой собственных колебаний стержня, зависящей от размеров и материала ферромагнитного стержня — сердечника). Такой прибор является генератором ультразвуковых колебаний.

Эффект магнитострикции обратим: механическая деформация тела из магнитострикционного материала вызывает изменение состояния намагниченности этого тела.

Прямой и обратный магнитострикционные эффекты нашли широкое применение в приборостроении. Сконструированы разные типы магнитострикционных приборов: реле, вибраторы, резонаторы, фильтры, преобразователи, стабилизаторы, манометры, тензометры, которые обладают высокой чувствительностью и находят применение в схемах автоматического контроля и регулирования процессов.

§ 16. АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ

В 1933 г. Л. Д. Ландау теоретически предсказал, что в природе должны существовать вещества — *антиферромагнетики*. Это тоже должны быть вещества, которые содержат атомы (ионы) с некомпенсированными спинами электронов на недостроенных оболочках, они тоже должны иметь доменную структуру*, внутри каждого домена тоже должна наблюдаться строгая упорядоченная ориентация спинов, но характер этой упорядоченности противоположен тому, который свойственен ферромагнетикам. Если в фер-

* Прямых экспериментальных доказательств доменной структуры антиферромагнетиков пока не имеется.

ромагнетиках под влиянием сил обменного взаимодействия все спины внутри домена приобретают параллельную ориентировку (обменный интеграл положителен), то в антиферромагнетиках соседние спины ориентированы *антипараллельно* (обменный интеграл отрицателен) и полностью компенсируют друг друга.

Оказалось, что действительно такие вещества существуют. Антиферромагнетики экспериментально открыты в 1938 г. (Бизсет, Сквайр, Тзе). Антиферромагнетиками являются MnO , MnS , $NiCr$, Cr_2O_3 , VO_2 и довольно большое количество других соединений.

Пояснение антиферромагнитной структуры произведем на так называемой модели двух подрешеток (рис. 6.24). Ферромагнетику соответствует рис. 6.24, а. На нем изображены две вдвинутые одна

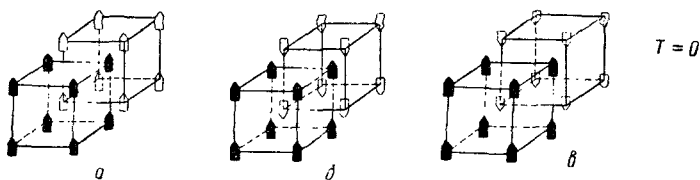


Рис. 6.24

в другую решетки, каждая из которых спонтанно намагничена до насыщения, причем направления намагниченности обеих решеток совпадают. На рис. 6.24 вместо атомов (ионов) в вершинах кубов изображены только их магнитные моменты. Антиферромагнетику соответствует схема рис. 6.24, б, когда направления спонтанной намагниченности подрешеток противоположны, а величина их магнитных моментов одинакова. Суммарное внешнее поле такой системы будет равно нулю. Рис. 6.24, в относится к *ферримагнетикам*, о которых будет сказано далее.

Для антиферромагнетиков, так же как и для ферромагнетиков, существует определенная температура, при которой вещество теряет антиферромагнитные свойства (разрушается антиферромагнитный порядок), при более высокой температуре оно ведет себя как обычный парамагнетик. Эта своего рода антиферромагнитная точка Кюри называется точкой Нееля (T_N).

При низких температурах магнитная восприимчивость антиферромагнетика имеет ничтожно малую величину, с повышением температуры магнитная восприимчивость увеличивается (так как нарушается строгая попарная антипараллельность спинов), достигая максимума в точке Нееля. Дальнейшее повышение температуры (выше T_N) сопровождается уменьшением магнитной восприимчивости, как у всякого парамагнетика. Рис. 6.25 иллюстрирует характер температурной зависимости магнитной восприимчивости одного из антиферромагнетиков — селенида марганца. Распознаются антиферромагнетики среди других парамагнетиков по ярко

выраженному «горбу» на кривой зависимости магнитной восприимчивости от температуры (как на рис. 6.25). В точке Нееля (а для ферромагнетиков — в точке Кюри) обнаруживается аномалия не только магнитной восприимчивости, но и некоторых других свойств (теплоемкости, коэффициента теплового расширения, электропроводности).

Наличие такой закономерности позволяет весьма точно определять точку Нееля по скачку теплоемкости. В качестве иллюстрации приводится рис. 6.26, изображающий зависимость удельной теплоемкости $MnAs$ от температуры. Резкий пик графика соответствует антиферромагнитной точке Кюри.

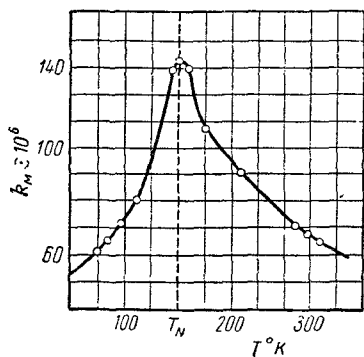


Рис. 6.25

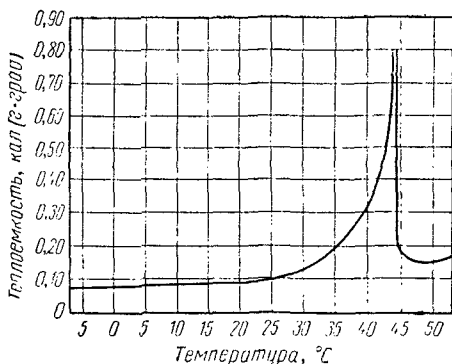


Рис. 6.26

Методами нейтронной дифракции было подтверждено, что атомно-магнитная структура антиферромагнетиков соответствует той, которая дается моделью двух подрешеток (рис. 6.24, б).

Некоторые антиферромагнетики при перемагничивании обнаруживают явление магнитного гистерезиса, что служит косвенным доказательством доменной структуры антиферромагнетиков.

Антиферромагнетики не нашли пока практического применения, но теоретическое изучение их представляет большой интерес, так как проблемы антиферромагнетизма тесно связаны с явлениями ферро- и особенно ферримагнетизма, которые широко применяются в современной технике.

§ 17. ФЕРРИМАГНЕТИЗМ. ФЕРРИТЫ

Представим себе, что существует кристалл, структура которого соответствует двум подрешеткам, связанным антиферромагнитно, но подрешетки обладают различным по величине магнитным моментом (рис. 6.24, в). Тогда определенная область такого кристалла будет спонтанно намагниченной вследствие разности магнитного момента подрешеток (теория двух подрешеток, предложенная

Неелем, некоторыми учеными считается ошибочной, но будем пользоваться ею из соображений простоты и наглядности). Такие тела действительно существуют. Их называют *ферримагнетиками*, или *ферритами*, а магнитные свойства таких тел именуется термином *ферримагнетизм*. Исходя из модели двух подрешеток, ферримагнетик можно рассматривать как нескомпенсированный антиферромагнетик.

Ферриты представляют собой твердые растворы, состоящие из окиси железа (Fe_2O_3) и окислов одного или нескольких металлов. В состав ферритов могут входить окислы лития, цинка, никеля, кадмия, свинца, меди, магния, марганца и других металлов. Упрощенная обобщенная химическая формула простого феррита может

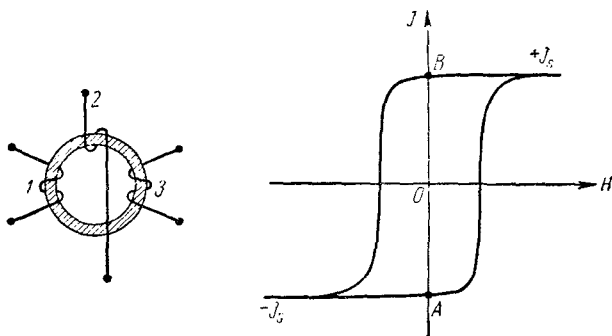


Рис. 6 27

быть представлена в виде $M_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, где M — один из перечисленных металлов. Кроме простых ферритов, бывают двойные, в состав которых входят два окисла металла, кроме окиси железа. Термин ферримагнетизм не получил широкого распространения. Чаще просто говорят о ферромагнетизме ферритов, так как они обладают ферромагнитными свойствами [$\mu \gg 1$, $\mu = \mu(H)$, гистерезис, точка Кюри].

В ферритах магнитоактивные ионы (имеющие нескомпенсированные спины электронов, находящиеся на внутренних оболочках) не могут непосредственно участвовать в обменном взаимодействии, так как они окружены ионами кислорода, не имеющими магнитного момента. Полагают, что в таких веществах осуществляется *косвенное обменное взаимодействие* через посредство ионов кислорода.

Ферриты получают спеканием при температуре $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ мелко раздробленных и хорошо перемешанных окислов. Изменяя состав и режим обработки ферритов, можно в очень широких пределах изменять их магнитные свойства. Например, коэрцитивная сила некоторых никель-цинковых ферритов составляет сотые доли эрстеда, а у кобальтовых ферритов она достигает $2000\text{--}3000$ э.

Максимальная магнитная индукция ферритов значительно ниже, чем у металлических ферромагнетиков, и составляет (в среднем) 3000—4000 гс (для металлических ферромагнетиков она имеет значение от 8000 до 25 000 гс).

Основное преимущество ферритов перед металлическими ферромагнетиками состоит в том, что они, являясь полупроводниками, обладают высоким удельным сопротивлением. Если удельное сопротивление железа равно $8,5 \cdot 10^{-2} \text{ ом} \cdot \text{см}$, то для ферритов оно изменяется в пределах от 10^2 до $10^9 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Обладая высоким удельным сопротивлением, ферриты практически не имеют потерь энергии на вихревые токи. Это качество позволяет использовать ферриты в качестве сердечников катушек индуктивности для высоких частот.

Магний-марганцевые ферриты и некоторые другие материалы, обладающие петлей гистерезиса, близкой к прямоугольной (рис. 6.27), применяются в качестве элементов логических и запоминающих устройств в электронных вычислительных машинах. На рис. 6.27 изображен элемент «памяти» на ферритовом кольце и его петля гистерезиса. Цифрой 1 обозначена входная обмотка, 2 — считывающая обмотка, 3 — выходная обмотка.

В настоящее время в связи с бурным развитием техники высоких и сверхвысоких частот ферриты находят все более широкое применение. Они используются в многоканальной телефонии, в радиолокации, в электроакустике, в быстродействующих электронно-вычислительных машинах и т. п.

Применение ферритов позволяет сократить габариты и уменьшить массу аппаратуры, что имеет весьма важное значение для авиационной и ракетной техники.

Изучение ферромагнитных полупроводниковых материалов представляет не только технический интерес, но имеет и большое научное значение.

Раскрытие физических закономерностей магнитных явлений в полупроводниках является одной из важнейших проблем современной физики.

ЛИТЕРАТУРА

Общая

- Жданов Г. С. Физика твердого тела. М., МГУ, 1961.
Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., Физматгиз, 1963.
Спроул Р. Современная физика. М., Физматгиз, 1961.
Китайгородский А. И. Введение в физику. М., Физматгиз, 1959.
Мартон К., Смитт. Основы физики металлов. М., Металлургиздат, 1962.
Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. М., Физматгиз, 1962.
Епифанов Г. И. Физика твердого тела. М., «Высшая школа», 1965.
Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М., «Мир», 1966.
Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М., «Мир», 1966.
Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., ИЛ, 1960.
Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М., ИЛ, 1956.

К главе 1

- Шаскольская М. П. Кристаллы. М., ГИТТЛ, 1956.
Китайгородский А. И., Мнюх Ю. В. Как построены полимеры. М., «Знание», 1961, сер. IX, 5.
Павлов В. И. Синтетические материалы и их будущее. М., «Знание», 1961, сер. IX, 22.
Григорович В. В. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М., «Наука», 1966.
Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы. М., «Наука», 1966.

К главе 3

- Адирович Э. И. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов (гл. III). М., Гостехиздат, 1951.

К главе 5

- Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. М.—Л., АН СССР, 1957.
Полупроводники в науке и технике. М., АН СССР, т. I, 1957; т. II, 1958.
Федотов Я. А. Основы физики полупроводниковых приборов. М., «Советское радио», 1963.
Шайв Дж. Н. Физические свойства и конструкция полупроводниковых приборов. М., Госэнергониздат, 1963.
Смит Р. Полупроводники (гл. 1—4, 12). М., ИЛ, 1962.
Соминский М. С. Полупроводники. Л., «Наука», 1967.

К главе 6

- Вонсовский С. В., Шур Я. С. Ферромагнетизм. М.—Л., ГИТТЛ, 1948.
Дорфман Я. Г. Магнитные свойства и строение вещества. М.—Л., ГИТТЛ, 1955.
Вонсовский С. В. Современное учение о магнетизме. М., ГИТТЛ, 1953.
Киренский Л. В. Магнетизм. М., «Наука», 1967.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	Стр. 3
Введение	5

Глава 1

Строение твердых тел

§ 1. Кристаллические и аморфные тела	7
§ 2. Кристаллическая решетка	11
§ 3. Обозначения плоскостей и направлений в кристалле	16
§ 4. Анизотропия кристаллов	21
§ 5. Жидкие кристаллы	24
§ 6. Классификация кристаллов по типам сил связи	30
Ионные кристаллы	30
Атомные кристаллы	34
Металлические кристаллы	39
Молекулярные кристаллы	42
Кристаллы с водородными связями	44
Сопоставление различных типов связей	45
Особая роль обменного взаимодействия в образовании кристаллических структур	46
§ 7. Вычисление периода решетки	50
§ 8. Дефекты кристаллов	52
§ 9. Полимеры	59
Задачи	65

Глава 2

Тепловые свойства твердых тел

§ 1. Силы, действующие между частицами твердого тела	67
§ 2. Характер теплового движения в кристаллах	69
§ 3. Тепловое расширение	72
§ 4. Теплопроводность	74
§ 5. Теплоемкость	77
Задачи	84

Глава 3

Элементы зонной теории твердых тел

§ 1. Основные положения	85
§ 2. Энергетические зоны кристалла	86
§ 3. Образование энергетических зон в упрощенной модели кристалла	88
§ 4. Заполнение энергетических зон электронами, проводники, полупроводники и изоляторы	93
§ 5. Примеры образования энергетических зон в кристаллах	94
§ 6. Дефекты в кристаллах и возникновение в них локальных энергетических уровней	97
§ 7. Движение электронов в кристалле под действием внешнего электрического поля. Эффективная масса электрона	98
§ 8. Распределение квантовых состояний электронов внутри энергетической зоны	103
§ 9. Экспериментальное изучение энергетической структуры кристаллов	105

Глава 4

Металлы

§ 1. Классическая электронная теория металлов	107
§ 2. Квантовая статистика электронов в металле	110
§ 3. Вычисление энергии Ферми. Вырожденный электронный газ	112
§ 4. Теплоемкость	115
§ 5. Теплопроводность	116
§ 6. Электропроводность	118
§ 7. Сверхпроводимость	119
§ 8. Контактные явления	125
Задачи	129

Глава 5

Полупроводники

§ 1. Полупроводниковые вещества	131
§ 2. Собственная проводимость полупроводников	132
§ 3. Примесная проводимость полупроводников	134
§ 4. Равновесные концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике	136
§ 5. Определение концентрации и подвижности свободных носителей заряда в полупроводнике	141
§ 6. Температурная зависимость проводимости полупроводника	143
§ 7. Термосопротивления (терморезисторы)	146
§ 8. Фотосопротивления (фоторезисторы)	149
§ 9. Фосфоресценция	152
§ 10. Оптические квантовые генераторы	155
§ 11. Электронно-дырочный переход	160
§ 12. Емкость $p-n$ -перехода	165
§ 13. Способы получения $p-n$ -перехода	168
§ 14. Полупроводниковые диоды	170
§ 15. Туннельные диоды	171
§ 16. Полупроводниковые триоды (транзисторы)	175
§ 17. Фотоэлементы с $p-n$ -переходом	178
Задачи	181

Глава 6

Магнитные свойства твердых тел

§ 1. Орбитальный магнитный и механический моменты электрона	184
§ 2. Гиромагнитные опыты	186
§ 3. Влияние магнитного поля на орбитальное движение электрона. Диамагнетизм	189
§ 4. Парамагнетизм	193
§ 5. Диамагнетика и парамагнетика	195
§ 6. Магнитные свойства электронов проводимости	198
§ 7. Ферромагнетизм. Спиновая природа ферромагнетизма	200
§ 8. Ферромагнетизм и кристаллическая решетка	202
§ 9. Доменная структура ферромагнетиков	203
§ 10. Силы обменного взаимодействия	204
§ 11. Причины возникновения доменов	206
§ 12. Экспериментальное наблюдение доменов	207
§ 13. Механизм намагничивания ферромагнетика	210
§ 14. Магнитная анизотропия	213
§ 15. Магнитострикция	216
§ 16. Антиферромагнетизм	217
§ 17. Ферримагнетизм. Ферриты.	219
Литература	222

Б. Н. БУШМАНОВ

Ю. А. ХРОМОВ

**ФИЗИКА
ТВЕРДОГО
ТЕЛА**

