

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

**Ю. А. Байков
В. М. Кузнецов**

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

3-е издание (электронное)

Допущено
Научно-методическим Советом
по физике Министерства образования и науки
Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по техническим направлениям
подготовки и специальностям



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2015

УДК 538.9
ББК 22.37
Б18

Серия основана в 2009 г.

Рецензенты:

заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии
РХТУ им. Д. И. Менделеева, доктор хим. наук, член-
корреспондент РАН Е. В. Юртов;

заведующий кафедрой общей физики НИУ МФТИ,
доктор физ.-мат. наук, профессор А. Д. Гладун

Байков Ю. А.

Б18 Физика конденсированного состояния [Электронный ре-
сурс] : учебное пособие / Ю. А. Байков, В. М. Кузнецов. —
3-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 296 с.). —
М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — (Учебник для
высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ;
экран 10".

ISBN 978-5-9963-2960-1

В учебном пособии помимо традиционно сложившихся разделов физики твердого тела отражены некоторые современные направления науки, такие как физика фотонных кристаллов, наномасштабная физика, фрактальные представления о структуре кристаллических тел. Теоретический материал каждой главы книги дополнен задачами с решениями.

Для студентов и аспирантов высших технических учебных заведений, а также преподавателей физики и других естественно-научных дисциплин в технических вузах.

УДК 538.9
ББК 22.37

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога:
Физика конденсированного состояния : учебное пособие / Ю. А. Байков,
В. М. Кузнецов. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 293 с. : ил. —
(Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-9963-0290-1.

**В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений,
установленных техническими средствами защиты авторских прав,
правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков
или выплаты компенсации**

ISBN 978-5-9963-2960-1

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011

Оглавление

Предисловие	7
Введение	9
Глава 1. Структура твердых тел. Элементы кристаллографии	13
1.1. Силы Ван-дер-Ваальса, их классификация	13
1.2. Ионная, ковалентная и металлическая связи в твердых телах.	16
1.3. Кристаллическая решетка. Решетки Бравэ и с базисом. Обозначения узлов, направлений и плоскостей в кристаллах (индексы Миллера)	25
1.4. Классификация тел по кристаллическим структурам.	29
1.5. Элементы симметрии в кристаллах, трансляционная симметрия, ячейка Вигнера–Зейтца. Явление полиморфизма. Классификация твердых тел по кристаллографической симметрии	32
1.6. Периодические функции для трансляционных векторов. Обратная решетка и ее свойства.	38
1.7. Несовершенства и дефекты кристаллической решетки	49
Задачи	51
Глава 2. Элементы физической статистики	56
2.1. Способы описания состояний макроскопической системы	56
2.2. Числа состояний для микрочастиц. Классическая и квантовая статистики, их особенности и условия применимости.	60
2.3. Невырожденные и вырожденные системы частиц. Критерий невырожденного идеального газа	64
2.4. Функции распределения вырожденных газов фермионов и бозонов	66

2.5. Снятие вырождения. Невырожденный электронный газ . . .	73
2.6. Правила статистического усреднения	74
Задачи	76
Глава 3. Зонная теория твердых тел	80
3.1. Энергетические уровни свободных атомов. Обобществление электронов в кристаллах	80
3.2. Энергетический спектр электронов в кристалле. Зависимость энергии электронов от волнового вектора (закон дисперсии).	86
3.3. Энергия электронов в периодическом поле кристаллов . . .	90
3.4. Эффективная масса электрона	93
3.5. Заполнение энергетических зон электронами	97
Задачи	99
Глава 4. Элементарные возбуждения в твердых телах. Динамика кристаллической решетки	103
4.1. Условия возникновения элементарных возбуждений в твердых телах. Время жизни элементарных возбуждений	103
4.2. Импульс фонона. Неупругое рассеяние фотонов на акустических фононах	107
4.3. Колебания в решетке, состоящей из одинаковых атомов, в приближении Борна–Кармана (БК-приближение).	110
4.4. Динамика решетки с двумя атомами в примитивной ячейке в приближении Борна–Кармана	117
4.5. Нормальные колебания решетки кристалла	121
4.6. Спектр нормальных колебаний решетки кристалла	125
4.7. Функция распределения фононов по энергиям.	128
Задачи	132
Глава 5. Тепловые свойства твердых тел	135
5.1. Теплоемкость твердого тела. Области низких и высоких температур	135
5.2. Теплоемкость электронного газа. Ангармонические взаимодействия в кристаллах	139
5.3. Уравнение теплопроводности. Тепловое сопротивление решетки кристалла, его связь с процессами переброса. <i>N</i> - и <i>U</i> -процессы передачи импульса в кристаллической решетке	142

5.4. Теплопроводность диэлектриков в области высоких и низких температур	149
5.5. Теплопроводность металлов. Области высоких и низких температур	154
5.6. Тепловые свойства наночастиц в приближении Дебая . . .	157
Задачи	160
Глава 6. Электрические свойства твердых тел	165
6.1. Равновесное состояние электронного газа. Дрейф электронов под влиянием внешнего электрического поля	165
6.2. Время релаксации и длина свободного пробега электронов.	167
6.3. Электропроводность невырожденного и вырожденного электронного газа. Связь тепловых и электрических свойств кристаллов. Закон Видемана–Франца–Лоренца . .	170
6.4. Зависимость подвижности носителей зарядов от температуры.	173
6.5. Электропроводность чистых металлов и металлических сплавов	179
6.6. Явление сверхпроводимости. Щели в энергетическом спектре сверхпроводника	183
6.7. Образование электронных пар Купера. Теория Бардина–Купера–Шриффера сверхпроводимости в металлах и сплавах (БКШ-теория)	189
6.8. Поведение сверхпроводника во внешнем электрическом и магнитном полях. Условия перехода от нормального к сверхпроводящему состоянию проводника	193
6.9. Разрушение сверхпроводимости внешним полем	197
Задачи	198
Глава 7. Магнитные свойства твердых тел	203
7.1. Магнитное поле в магнетиках.	203
7.2. Магнитные свойства атомов. Классификация магнитных материалов. Полный магнитный момент атома	208
7.3. Магнитная восприимчивость диамагнетиков. Диамагнетизм	216
7.4. Классическая и квантовая модели парамагнетизма	219
7.5. Парамагнетизм электронного газа	223

7.6. Квантовая природа ферромагнетизма. Обменное взаимодействие и возникновение ферромагнетизма. Температуры Кюри и Нееля	225
7.7. Доменная структура ферромагнетизма	230
7.8. Антиферромагнетизм, ферримагнетизм, ферриты	232
Задачи	234
Глава 8. Фотонные кристаллы и их свойства	237
8.1. Классификация фотонных кристаллов. Особенности их поведения в микрорезонаторах и пленочных волноводах	237
8.2. Основы теории фотонных кристаллов в материалах с действительной положительной диэлектрической постоянной	244
8.3. Методы получения фотонных кристаллов и способы управления фотонами	251
Задачи	255
Глава 9. Некоторые аспекты фрактального описания макро- и наносостояний конденсированных сред	258
9.1. Модели наночастиц	258
9.2. Фрактальное представление теории Дебая для макро- и наноструктур	264
9.3. Теплоемкость фрактальных макро- и микроструктур	266
9.4. Теплоемкость фрактальных наноструктур	270
9.5. Решеточная теплоемкость конденсированных сред с фрактальным фононным спектром	276
9.6. Роль ангармонизма решеточных колебаний в макро- и наноструктурах	282
Заключение.	286
Литература	288

Предисловие

Интенсивное развитие современных наукоемких технологий, в частности нанотехнологий, требует усиленной подготовки студентов по математике и физике по сравнению с той, которая предусмотрена существующими образовательными стандартами, принятыми для общетехнических вузов.

В связи с этим на кафедре физики Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева в контакте с кафедрой наноматериалов и нанотехнологий был разработан усиленный курс физики объемом 500 аудиторных часов.

Работа проводилась в соответствии с решением Министерства образования и науки Российской Федерации о подготовке специалистов по направлению «наноматериалы и нанотехнологии» в ряде технических вузов, в том числе и в РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Основу нововведений в нем составляет лабораторный практикум по физике твердого тела и теоретические курсы «Физика конденсированного состояния» и «Квантовая механика».

Эти нововведения вызваны значимостью упомянутых направлений для развития науки и техники в XXI веке, для создания новых материалов и технологий. Важно, что они находят отражение в общеобразовательных курсах и, прежде всего, в физике, составляющей основу фундаментального образования.

Настоящее учебное пособие по физике конденсированного состояния является частью нового учебного комплекса. В нем, помимо традиционно сложившихся разделов физики твердого тела, отражены некоторые развивающиеся современные направления, такие как физика фотонных кристаллов, наномасштабная физика, фрактальные представления о структуре кристаллических тел и т. д.

*Президент РХТУ им. Д. И. Менделеева
академик П. Д. Саркисов*

Введение

Современные технологии производства материалов нового поколения, обладающих заданными физико-химическими, механическими и эксплуатационными свойствами, требуют ясного представления о свойствах уже имеющихся материалов. Это прежде всего технологии получения наноматериалов, которым свойственны уникальные, присущие только им качества и отличительные признаки, проявляемые в различных, порой экстремальных условиях их эксплуатации. Будущим специалистам, которым предстоит заниматься наноматериалами и технологиями их получения, необходим базовый комплекс знаний в области классического материаловедения, связанного с общепризнанными представлениями о квантовой природе структурных элементов, составляющих любой материал.

В настоящей книге изложены современные представления о физических свойствах твердых тел, описаны структуры материалов и типов существующих в них взаимодействий. Методы исследования структуры конденсированных материалов основаны на общепризнанных моделях идеальных и реальных кристаллических систем. Это, прежде всего, основные представления кристаллографической науки о кристаллах и их физических свойствах. Кроме того, в книге даются основные понятия и методы статистической физики, описывающие физические (квантовые) состояния больших коллективов, состоящих из тождественных по своим физико-химическим и структурным характеристикам элементов. Существенное внимание уделено общим представлениям о типах элементарных возбуждений в конденсированных средах и условиях их возникновения.

В основных разделах книги изложены фундаментальные физические свойства кристаллических тел: тепловые, электрические,

магнитные, а также их взаимосвязи. Динамика кристаллической решетки рассмотрена в гармоническом приближении с учетом силового влияния ближайших соседей. Различия в физических характеристиках макроскопических кристаллических систем и наночастиц представлены исследованиями их тепловых свойств. Математический аппарат, использованный в книге, не требует специальных знаний в области формализма квантовой механики. Изложение материала основано на представлениях о многомерном координатно-импульсном фазовом пространстве Гильберта и известных моделях квантовой физики Дебая, Пайерлса и др.

Материал книги проиллюстрирован схемами и графиками, помогающими осмыслить суть описываемых физических процессов. Особое внимание уделено рисункам разделов кристаллографии и межатомных взаимодействий в конденсированных системах. Это же относится к графическому материалу, демонстрирующему изменения электрических и магнитных свойств кристаллических систем, в частности, при переходе проводника из нормального в сверхпроводящее состояние или при воздействии внешних электрических и магнитных полей на сверхпроводник. Часть информации о физических свойствах рассматриваемых материалов представлена в виде таблиц, где содержатся теоретические и экспериментальные данные для конкретных химических элементов и их соединений. Эти данные подтверждают правомочность схем и моделей, используемых в квантовой теории для описания наблюдаемых экспериментально реальных физических процессов в веществе. Теоретический материал каждой главы заканчивается задачами с решениями, помогающими лучше усвоить излагаемый в книге материал.

Книга состоит из девяти глав. В первой главе описаны структуры регулярных кристаллических систем с использованием понятий современной кристаллографии о периодических функциях с трансляционной симметрией. Особое место отведено свойствам обратной решетки, составляющей основу кристаллографии пространства, обратного реальному физическому. Обратное пространство непосредственно связано с определением зон Бриллюэна, необходимых при введении фундаментального понятия квантовой теории твердых тел — поверхности Ферми.

Во второй главе рассмотрены вопросы статистической физики больших коллективов тождественных микрочастиц, составляющих основу любого реального кристалла, и ее методы — классической и квантовой статистик. Представлены свойства невырожденного и вырожденного коллективов квантовых объектов и методы их статистического усреднения, необходимые для изучения структурных характеристик кристаллических систем.

В третьей главе даны базовые понятия зонной теории твердых тел, определяющей энергетические спектры электронов, находящихся в периодическом поле кристаллической решетки регулярного кристалла. Рассмотрены законы дисперсии электронного газа и заполнение энергетических зон электронами. Эта глава является ключевой для понимания всей квантовой теории твердых тел, поскольку в ней изложена классификация кристаллических систем по электрическим свойствам.

В четвертой главе рассмотрены различные типы элементарных возбуждений, допускаемых квантовой теорией в кристаллических макросистемах, и условия их возникновения. Большое внимание уделено тепловым колебаниям кристаллической решетки, или фонному газу. Кроме того, подробно рассмотрена динамика колебаний одного и двух атомов в элементарной ячейке кристаллической решетки с учетом взаимодействия с ближайшими соседями. Динамические свойства кристаллической решетки представлены энергетическим спектром нормальных колебаний кристалла.

В пятой главе изложены квантовые теории поглощения тепловой энергии и ее распространения в пределах кристаллических макросистем с помощью моделей Дебая и Пайерлса. Особое место отведено вопросу поглощения тепловой энергии наночастицами и свойствам этого процесса.

Шестая глава посвящена изучению электрических свойств кристаллических материалов, находящихся в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Детально изложена теория сверхпроводников в представлении Бардина–Купера–Шриффера (БКШ-теория). Рассмотрены случаи воздействия на сверхпроводники внешних электрических и магнитных полей.

В седьмой главе описаны магнитные свойства кристаллов и их общепринятая классификация с позиций классической и квантовой теорий. Представлены модель прецессии электронной орбиты

во внешнем магнитном поле, приводящая к возникновению диамагнетизма, классическая и квантовая теории парамагнетизма, в том числе парамагнетизм электронного газа. Отдельно дана квантовая теория ферромагнетизма и особенности внутренней структуры ферромагнитных твердых тел*.

Восьмая глава охватывает основы одного из актуальных направлений развития физики твердого тела — фотонных кристаллов и их свойств. Дана основная классификация структур фотонных кристаллов и особенности их существования в специфических условиях физического эксперимента. Теоретические представления о фотонных кристаллах ограничены рассмотрением случая недиссипативных материалов с действительной положительной диэлектрической постоянной (теория С. Джона).

В заключительной, девятой главе изложены понятия о наномасштабной физике, фрактальной геометрии и ее приложении к теории теплоемкости Дебая для макро- и наноструктур.

Авторы признательны профессору НИУ МФТИ Ю. В. Петрову за просмотр рукописи и ряд полезных замечаний.

* Материалы первых семи глав являются традиционными для физики конденсированного состояния и содержатся в различных по объему и глубине многочисленных учебниках и монографиях. Изложение этих разделов в данной книге ближе всего к известным руководствам Г. И. Епифанова «Физика твердого тела» и И. Киттеля «Введение в физику твердого тела».

Глава 1

Структура твердых тел. Элементы кристаллографии

1.1. Силы Ван-дер-Ваальса, их классификация

Силы Ван-дер-Ваальса характеризуют взаимодействие на расстояниях $\sim 10^{-9}$ м между центрами электронейтральных атомов и молекул. Силы Ван-дер-Ваальса носят дальнедействующий характер и определяют межатомное или межмолекулярное взаимодействие, даже если эти микрообъекты находятся в разных агрегатных состояниях. Квантовая теория ван-дер-ваальсовых сил подробно изложена в работах [1, 2], а ее практическое использование для анализа результатов эксперимента, в частности, выращивания в парогазовых средах кристаллов Si и Ge (автоэпитаксия) описано в работах [3, 4]. Силы Ван-дер-Ваальса включают в себя дисперсионное, ориентационное и индукционное взаимодействия между атомами и молекулами. Рассмотрим каждое из них в отдельности.

Дисперсионное взаимодействие обусловлено силами, возникающими при дипольном взаимодействии соседних атомов, и характерно для неполярных молекул. Силы связи между атомами, появляющиеся вследствие согласованного движения электронов в соседних атомах, называются *дисперсионными силами*. Под влиянием воздействия электрического диполя одного атома другой атом поляризуется и в нем возникает дипольный момент, способствующий дисперсионному взаимодействию (рис. 1.1).

Потенциальная энергия дисперсионного взаимодействия двух соседних атомов равна

$$U_{\text{д}}(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{r^6}, \quad (1.1)$$

где α — поляризуемость атомов, I — энергия возбуждения атомов, r — расстояние между взаимодействующими атомами.

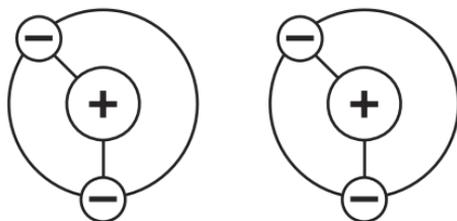


Рис. 1.1. Самосогласованное движение электронов в двух соседних атомах с образованием наведенных электрических диполей, параллельных друг другу

Ориентационное взаимодействие характерно для полярных молекул, обладающих постоянными дипольными моментами M , между которыми возникает электростатическое взаимодействие. Это взаимодействие стремится расположить диполи в определенном порядке (рис. 1.2), который нарушается тепловым движением. В области низких температур ориентация является полной, а энергия взаимодействия двух молекул определяется как

$$U_{\text{ор}} = -\frac{M^2}{2\pi\epsilon_0 r^3}, \quad (1.2)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная.

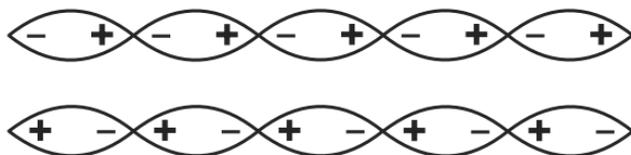


Рис. 1.2. Схема расположения диполей соседних полярных молекул при их ориентационном взаимодействии

Для высоких температур потенциальная энергия ориентационного взаимодействия двух полярных молекул равна

$$U_{\text{ор}} = -\frac{M^4}{24\pi^2\epsilon_0^2 k_B T r^6}, \quad (1.3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Как видно из формул (1.2) и (1.30), при изменении термодинамического режима (температуры среды) ориентационное взаимодействие двух молекул резко меняется в зависимости от расстояния r между ними.

Индукционное взаимодействие возникает у полярных молекул, обладающих высокой поляризуемостью α , когда может появиться дополнительно наведенный (индуцированный) электрический диполь под действием поля постоянных диполей соседних молекул — рис. 1.3. На этом рисунке пунктиром показаны индуцированные диполи. При этом энергия взаимного притяжения между жестким (постоянным) электрическим диполем одной молекулы и наведенным, индуцированным, диполем соседней молекулы не зависит от температуры и определяется соотношением [6]

$$U_{\text{ind}} = -\frac{\alpha M^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^6}. \quad (1.4)$$



Рис. 1.3. Схема взаимного расположения жесткого и наведенного электрических диполей в двух соседних высокополяризованных молекулах при их индукционном взаимодействии

В общем случае при сближении молекул могут возникать все три вида связей, и полная энергия взаимодействия, вызванного силами Ван-дер-Ваальса, равна сумме $U_{\text{в}} = U_{\text{д}} + U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}}$. Процентные соотношения для различных веществ между этими тремя видами взаимодействий представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Процентное соотношение между дисперсионным $U_{\text{д}}$, ориентационным $U_{\text{ор}}$ и индукционным $U_{\text{инд}}$ взаимодействиями для различных веществ

Вещество	$U_{\text{д}}$	$U_{\text{ор}}$	$U_{\text{инд}}$
H ₂ O	19	77	4
NH ₃	50	45	5
HCl	81	15	4

Таблица 1.2

Энергия связи U для молекулярных кристаллов, образованных силами Ван-дер-Ваальса, кДж/моль

Вещество	U
Ne	1,9
Ar	8,4
N ₂	6,8
O ₂	8,2
CO	8,4
CH ₄	10,8

Из этой таблицы видно, что индукционное взаимодействие в процентном отношении для всех представленных веществ мало. У полярных молекул H₂O, NH₃ энергия ван-дер-ваальсовых связей состоит в основном из ориентационного взаимодействия, а у молекул HCl определяется их дисперсионными связями. В табл. 1.2 приведены значения энергии связи в расчете на 1 моль для некоторых молекулярных кристаллов, образованных силами Ван-дер-Ваальса [6]. Оказывается, что энергии связей атомов или молекул в кристаллическом состоянии, обусловленные ван-дер-ваальсовыми силами, невелики по сравнению с энергиями связей атомов, обусловленных иными взаимодействиями.

1.2. Ионная, ковалентная и металлическая связи в твердых телах

Рассмотренная ранее модель ван-дер-ваальсовых сил связи между атомами или молекулами связана с взаимной ориентацией заряженных электрических диполей. Она не обусловлена электростатическим законом взаимодействия (законом Кулона) элементарных зарядов или воздействием внешних магнитных полей, а потому не относится к типу электромагнитных сил связей, которые являются наиболее сильными из всех известных взаимодействий на атомно-молекулярном уровне. К этому типу относится *ионная связь*, имеющая место у щелочных металлов или галоидов.

После потери элементарного заряда (электрона) атом щелочного металла превращается в положительный ион, а атом галоида

после присоединения электрона становится отрицательным ионом. Ионы взаимодействуют между собой по закону Кулона, образуя ионную, или полярную, связь.

Энергию притяжения двух ионов с равными по величине, но противоположными по знаку зарядами q на расстоянии r друг от друга можно представить в виде

$$U_{\text{п}} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

На рис. 1.4 кривая 1 показывает зависимость энергии притяжения $U_{\text{п}}(r)$ при уменьшении r , когда $\lim_{r \rightarrow 0} U_{\text{п}}(r) = -\infty$. Под действием силы притяжения ионы стремятся максимально сблизиться друг с другом. Этому на малых расстояниях ($r \rightarrow 0$) препятствуют силы отталкивания, обусловленные межъядерным взаимодействием сближающихся ионов. Энергия отталкивания, показанная на рис. 1.4 кривой 2, оценивается по степенному закону

$$U_{\text{от}} = \frac{B}{r^n},$$

где B и n — некоторые постоянные и $n > 1$.

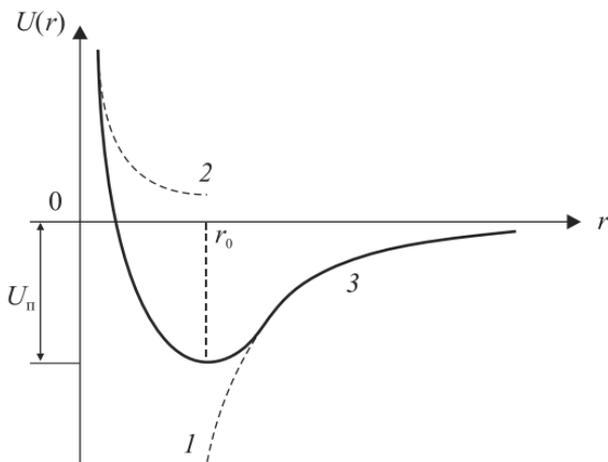


Рис. 1.4. Потенциальная энергия взаимодействия двух ионов $U(r)$ в зависимости от расстояния r между ними

Результирующая энергия взаимодействующих ионов

$$U(r) = \frac{B}{r^n} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

представлена кривой 3. Оптимальное расстояние между двумя взаимодействующими ионами r_0 соответствует условию: $\min U(r) = U_c(r_0)$ — оптимальной энергии связи двух ионов. При $r = r_0$ сила притяжения ионов $F_{\text{п}} = -\left.\frac{\partial U_{\text{п}}}{\partial r}\right|_{r_0}$ равна по абсолютной величине силе отталкивания $F_{\text{от}} = -\left.\frac{\partial U_{\text{от}}}{\partial r}\right|_{r_0}$, т. е. $F_{\text{п}} + F_{\text{от}} = 0$. В этом случае из равенств

$$F_{\text{п}} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}; \quad F_{\text{от}} = \frac{nB}{r_0^{n+1}}$$

получаем соотношение для константы B при известном расстоянии r_0 : $B = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$. При этом результирующая потенциальная энергия связи двух ионов, находящихся на расстоянии r_0 , определяется из выражения

$$U_c(r_0) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) < 0.$$

Эффективная потенциальная энергия всей кристаллической решетки, построенной из N подобных ионных молекул, равна

$$U_{\text{реш}}(r_0) = -NA \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (1.5)$$

где A — постоянная Маделунга, учитывающая энергию взаимодействия данной молекулы, состоящей из двух ионов, с ее соседями в кристалле.

В табл. 1.3 в качестве примера приведены в расчете на 1 моль экспериментальные значения энергии связи ионных кристаллов и их теоретические оценки, вычисленные по формуле (1.5) [6].

Таблица 1.3

Экспериментальные U_3 и теоретические U_T значения энергии связи ионных кристаллов вещества, кДж/моль

Вещество	U_3	U_T
NaCl	-752	-754
KI	-650	-630
RbBr	-635	-645
CsI	-595	-585

В природе существуют молекулы, прочность связи атомов в которых значительно больше той, которая обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, и в то же время меньше энергии связи, существующей в ионных кристаллах. Например, потенциальная энергия атомов в молекулах H_2 , O_2 , N_2 обусловлена силами обменного взаимодействия, известного как *ковалентная связь* атомов.

Рассмотрим природу ковалентной связи на примере молекулы водорода.

Пусть атом A состоит из ядра a и электрона 1 , атом B соответственно из ядра b и электрона 2 (рис. 1.5). На больших расстояниях r между ядрами, когда справедливы соотношения $r \gg r_a, r_b$, где r_a и r_b — радиусы электронных орбит, атомы водорода A и B можно рассматривать как изолированные, при этом энергия системы двух атомов равна $2E_0$, где E_0 — энергия изолированного атома водорода в нормальном состоянии.

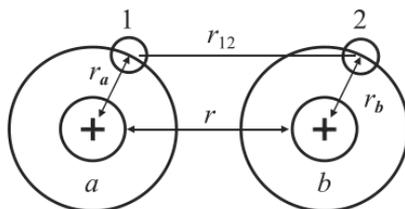


Рис. 1.5. Модель молекулы водорода

По мере сближения атомов вероятность перехода электронов к «чужим» ядрам увеличивается, и наступает перекрытие их электронных оболочек. При этом теряет смысл понятие о принадлежности электрона 1 атому A , а электрона 2 — атому B . Обобщест-

вление электронов сопровождается перераспределением электронной плотности в молекуле водорода H_2 , и изменением энергии системы по сравнению с энергией изолированных атомов.

На рис. 1.6 пунктирными линиями 1 показано распределение электронной плотности изолированных атомов, пунктирной линией 2 суммарная плотность, которая получается в результате простого сложения электронных плотностей изолированных атомов, а сплошная линия 3 дает фактическое распределение электронной плотности вдоль оси, соединяющей ядра a и b атомов, в случае обобществления электронов в пределах единой молекулы водорода.

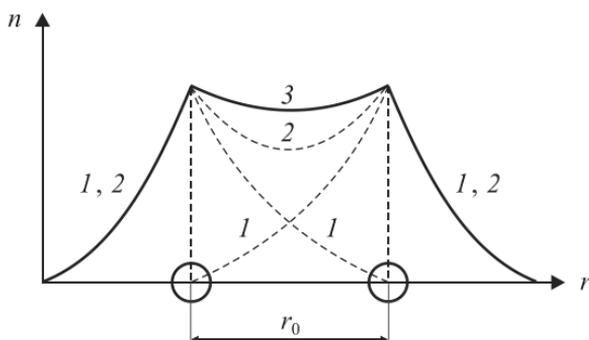


Рис. 1.6. Распределение электронной плотности $n(r)$ в молекуле водорода

Из рис. 1.6 видно, что при обобществлении электронов происходит втягивание электронной плотности в пространство между ядрами. Вне ядер *спинодали* (области физического пространства, в пределах которого электронная плотность отлична от нуля) меньше, а в пространстве между ядрами больше по сравнению с суммарной электронной плотностью изолированных атомов.

Повышение плотности электронной спинодали, заполняющей межъядерное пространство, приводит к уменьшению энергии системы и появлению сил притяжения между атомами. Межъядерная электронная спинодаль обобществленной пары электронов стягивает ядра атомов в молекуле водорода, стремясь приблизить их друг к другу.

Расчеты Гайтлера и Лондона [5] показали, что система двух обобществленных электронов при сближении двух атомов водорода

в зависимости от взаимной ориентации спинов в них может обладать двумя значениями энергии:

$$U_s = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2} \quad (1.6)$$

при антипараллельном направлении спинов и

$$U_a = 2E_0 + \frac{K - A}{1 + S^2}, \quad (1.7)$$

при параллельных спинах. Здесь $K < 0$ — энергия электростатического взаимодействия электронов с ядрами, электронов между собой и ядер между собой; A — энергия обменного взаимодействия, возникающая вследствие обмена электронами между двумя атомами; S — интеграл неортогональности ($0 \leq S \leq 1$).

Как следует из работы [5], энергия обменного взаимодействия всегда отрицательна, но превосходит по абсолютному значению соответствующее значение кулоновской энергии, т. е. $|A| \gg |K|$. Состояние молекулы водорода H_2 с энергией U_s называется *симметричным*, а состояние с энергией U_a — *антисимметричным*.

Поскольку $K < 0$, $A < 0$, $S \leq 1$, то при образовании симметричного состояния энергия системы уменьшается по сравнению с энергией двух изолированных атомов $U_s < 2E_0$, что соответствует возникновению сил притяжения. Поскольку $|A| \gg |K|$, уменьшение энергии системы двух атомов происходит за счет обменного взаимодействия. Поэтому силу притяжения при обобществлении электронов называют *обменной силой* или *обменной связью*.

По той же причине при образовании антисимметричного состояния молекулы водорода энергия системы двух атомов увеличивается. Это соответствует силам отталкивания, что делает невозможным образование молекулы H_2 .

На рис. 1.7 приведены зависимости U_s и U_a от r , за нулевой уровень отсчета энергии принят уровень $2E_0$. Для антисимметричного состояния (кривая 1) энергия системы непрерывно растет по мере сближения атомов, что соответствует отталкиванию атомов друг от друга. Поэтому в случае, когда спины электронов параллельны, молекула водорода образоваться не может. Для симметричного состояния (кривая 2) с уменьшением расстояния r между атомами

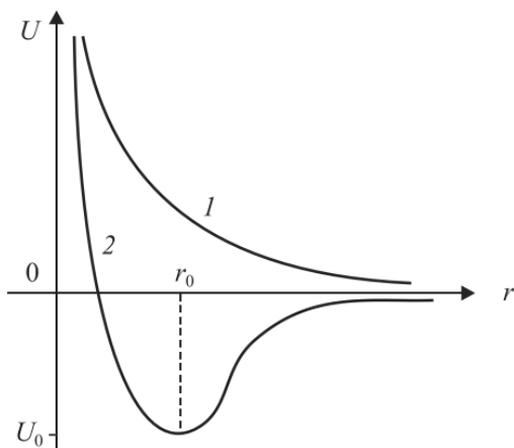


Рис. 1.7. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух атомов водорода от расстояния r в случае параллельных (кривая 1) и антипараллельных (кривая 2) спинов

водорода энергия системы вначале уменьшается и при $r = r_0$ достигает минимального значения $U_0 = U(r_0)$. В дальнейшем энергия системы начинает увеличиваться вследствие появления больших сил отталкивания. Поэтому наличие минимума на кривой $U(r)$ системы двух атомов водорода дает возможность образовать устойчивую молекулу, для разрушения которой требуется работа, равная энергии потенциальной ямы $U_0 = U(r_0)$. Расчет этой энергии приводит к результатам: $U_0 = 4,37$ эВ, $r_0 = 0,735$ Å, экспериментальные оценки дают соответственно: $U_0 = 4,38$ эВ, $r_0 = 0,75$ Å.

Характерная особенность ковалентной связи — ее насыщенность и направленность [6]. *Насыщенность* означает, что каждый атом способен образовать ковалентную связь лишь с определенным числом своих соседей: два атома водорода в состоянии образовать ковалентную связь. *Направленность* ковалентной связи заключается в том, что она реализуется лишь в направлении максимального перекрытия электронных оболочек атомов, участвующих в создании этой связи.

Особую группу твердых тел составляют металлы, стоящие в начале каждого периода таблицы Менделеева. Атомы любого металла не обладают достаточным количеством валентных электронов для образования прочной валентной связи со своими ближайшими соседями. Для металлов характерен особый вид связи —

металлическая связь, учитывающая специфику металлических систем. Внешние валентные электроны в атомах металла связаны с ядрами относительно слабо. При образовании жидкого и твердого состояний атомы располагаются настолько близко друг к другу, что валентные электроны способны покидать места вблизи своих атомов и свободно перемещаться вдоль решетки кристалла. Таким образом, возникает весьма однородное распределение отрицательного заряда в кристаллической решетке металла.

На рис. 1.8 представлена экспериментальная кривая распределения электронной плотности $n(r)$ между узлами решетки A и B кристаллического алюминия, полученная рентгенографическим методом.

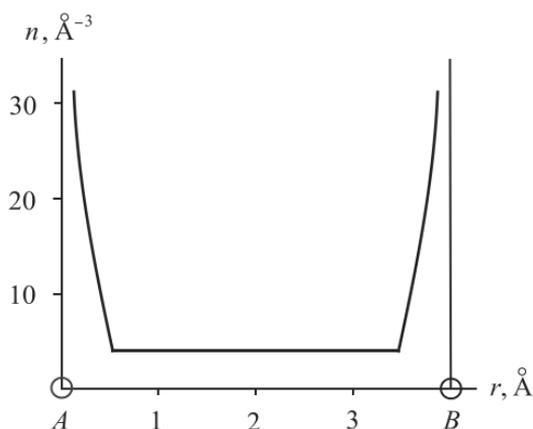


Рис. 1.8. Распределение электронной плотности между узлами решетки кристаллического алюминия

На значительном расстоянии между узлами электронная плотность сохраняется неизменной. Лишь непосредственно у узлов A и B кристаллической решетки она резко возрастает из-за наличия здесь внутренних оболочек атомов алюминия. Связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом. Электроны, находящиеся между ионами, стягивают их, стремясь уравновесить силы отталкивания, действующие между одноименно заряженными ионами. С уменьшением расстояния между ионами увеличивается плотность электронного газа, вследствие чего растет сила, стягивающая ионы. С другой стороны, по мере уменьшения расстояния увеличива-

ются силы фермиевского отталкивания. При достижении оптимального расстояния, когда силы притяжения уравниваются силами отталкивания, решетка металлического алюминия становится устойчивой. Металлическая связь имеет сходство с ковалентной связью, поскольку в обоих случаях имеет место обобществление внешних валентных электронов. Однако при ковалентной связи в обобществлении двух электронов участвуют пары атомов, являющиеся ближайшими соседями. В случае же металлической связи в процедуре обобществления участвуют все атомы кристалла, и электроны свободно перемещаются внутри всей кристаллической решетки.

В заключение дадим общую характеристику существующих видов связи на атомном и молекулярном уровнях.

Водородная связь возникает в тех случаях, когда атом водорода контактирует с атомами, имеющими достаточно большое число валентных электронов, например с атомами кислорода, фтора, азота, хлора и т. д. Подобный атом притягивает к себе электрон атома водорода, в результате чего приобретает отрицательный заряд, атом же водорода заряжается положительно. Притяжение между образовавшимися структурами приводит к водородной связи с энергией порядка $2,5 \cdot 10^4$ Дж/моль.

Связь Ван-дер-Ваальса. Это наиболее слабая связь из всех известных с энергией порядка 10^4 Дж/моль. В чистом виде она проявляется при взаимодействии нейтральных атомов и молекул, имеющих заполненные внутренние электронные оболочки. Силами Ван-дер-Ваальса обусловлено существование жидкого и твердого состояний инертных газов, водорода, кислорода, азота. Вследствие низкой энергии ван-дер-ваальсовой связи образованные ею структуры неустойчивы, летучи и имеют низкие температуры плавления. Силы Ван-дер-Ваальса существуют между атомами веществ, находящихся в одинаковых или различных агрегатных состояниях.

Ионная связь — типичная химическая связь, распространенная между неорганическими веществами: соединениями металлов с галогенами, окислами металлов, сульфидами. Ионная связь характерна также для интерметаллических соединений (карбиды, нитриды). Энергия ионной связи — порядка 10^8 Дж/моль. Все тела с ионной связью обладают высокими температурами плавления.

Ковалентная (валентная) связь распространена в органических и неорганических соединениях, в некоторых металлах и интерметаллических соединениях. Энергия ковалентной связи — порядка 10^6 Дж/моль. Для веществ с ковалентной связью характерны высокие температуры плавления.

Металлическая связь как особая разновидность валентной связи присуща большинству металлов и интерметаллических соединений. Энергия связи сравнима с валентной и для большинства веществ составляет порядка 10^6 Дж/моль. Для большинства металлов, сплавов характерны достаточно высокие температуры плавления.

1.3. Кристаллическая решетка. Решетки Бравэ и с базисом. Обозначения узлов, направлений и плоскостей в кристаллах (индексы Миллера)

Твердое тело с регулярной правильной структурой в расположении атомов в пространстве называется *кристаллом*. Для описания правильной внутренней структуры кристаллов вводят понятие кристаллической решетки. Различают трансляционные решетки Бравэ и решетки с базисом.

Решетка Бравэ. С геометрической точки зрения правильное периодически повторяющееся размещение частиц в кристалле можно описать с помощью операции параллельного перемещения, или трансляции. Перенос частицы вдоль оси OX декартовой системы координат на отрезки $a, 2a, \dots, ma$, вдоль оси OY на отрезки $b, 2b, \dots, nb$, вдоль оси OZ на отрезки $c, 2c, \dots, pc$, где m, n, p — целые числа, есть *операция трансляции*. Положение любой частицы в такой решетке определяется вектором

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c},$$

где $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ — наименьшие векторы трансляции, их абсолютные значения есть периоды трансляции.

Решетка, построенная путем параллельного переноса (трансляции) какого-либо узла (точки, где кончается вектор \vec{r} , начинающийся в начале произвольно выбранной системы декартовых координат) по трем направлениям, называется *трансляционной решеткой*, или *решеткой Бравэ*.

Наименьший параллелепипед, построенный на векторах \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , называется *элементарной ячейкой кристалла*.

Все элементарные ячейки, составляющие решетку, имеют одинаковую форму и объем. Во всех вершинах ячейки, называемых узлами, располагаются одинаковые атомы или группы атомов. Эти узлы эквивалентны друг другу. Для характеристики элементарной ячейки необходимо задать в общем случае шесть величин: периоды трансляций (a , b , c) и три угла между ними (α , β , γ). Эти шесть величин и определяют параметры элементарной ячейки.

Элементарные ячейки, содержащие частицы только в вершинах (узлах), называют *простыми* или *примитивными*. На каждую примитивную ячейку приходится только одна частица. Если элементарные ячейки содержат частицы не только в узлах, но и в других точках, то такие ячейки называют *сложными*.

Наиболее распространенными решетками являются простая кубическая, объемно-центрированная кубическая (ОЦК), гранично-центрированная кубическая (ГЦК) (рис. 1.9). Можно показать, что ячейки b и v легко приводятся к простым, поэтому решетки с такими ячейками есть трансляционные решетки Бравэ.

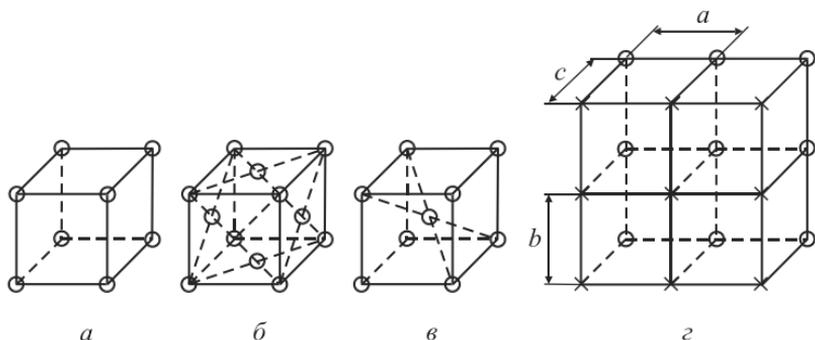


Рис. 1.9. Простая кубическая решетка (a), ГЦК-решетка (b), ОЦК-решетка (v), двумерная решетка с базисом общего типа (z)

Решетка с базисом. На рис. 1.9, z показана двумерная решетка с базисом общего типа. Такую решетку можно представить в виде вставленных одна в другую двух решеток Бравэ l и 2 , каждая из которых определяется одним трансляционным вектором \vec{a} или \vec{b} соответственно (на рис. 1.9, z узлы подрешетки l обозначены кружками,

а узлы подрешетки 2 — крестиками). Смещение решеток 1 и 2 друг относительно друга описывается дополнительным вектором \bar{c} , называемым *базисным*.

Индексы узлов. Положение любого узла решетки относительно выбранной системы координат $OXYZ$ задается тремя его координатами x, y, z . Эти координаты кратны периодам трансляции $x = ma, y = nb, z = pc$. Если за единицы измерений длин вдоль осей решетки принять параметры решетки a, b, c , то координатами любого узла будут числа m, n, p . Эти числа называются *индексами Миллера узла* и записываются в виде $[[m, n, p]]$.

Для отрицательного индекса узла знак минус ставится над соответствующим числом. Например, для узла с координатами $x = -2a; y = -b; z = 3c$ индексы Миллера узла можно записать в виде $[[\bar{2}, \bar{1}, 3]]$.

Индексы направления. Для описания направления в кристалле выбирается прямая, проходящая через начало координат. Ее положение однозначно определяется индексами Миллера $[[m, n, p]]$ первого узла, через который данная прямая проходит. Поэтому индексы узла одновременно являются индексами направления, обозначаемыми в виде $[m, n, p]$. Таким образом, *индексы Миллера направления* представляют собой 3 наименьших целых числа, характеризующих положение ближайшего к началу координат узла, через который данное направление (прямая линия) проходит.

Индексы плоскости. Положение плоскости в кристаллографии определяется заданием трех отрезков A, B, C , которые она отсекает на осях решетки. Индексы Миллера такой плоскости определяются следующим образом. Выражают отрезки A, B, C в осевых единицах (периодах трансляции) и записывают величины, обратные этим отрезкам $1/A, 1/B, 1/C$. Полученные дроби приводят к общему знаменателю D . Тогда целые числа, равные $h = D/A; k = D/B; l = D/C$ являются *индексами Миллера плоскости* и записываются в виде $(h k l)$.

Пример. Определить индексы Миллера плоскости, отсекающей на осях отрезки $A = 1/2; B = 2; C = 1/3$. У соответствующих

дробей $\frac{1}{A} : \frac{1}{B} : \frac{1}{C} = 2 : \frac{1}{2} : 3$ общий знаменатель $D=2$. Тогда у плоскости индексы Миллера имеют вид: $h = D/A = 4$; $k = D/B = 1$; $l = D/C = 6$ и записываются как (4 1 6).

Для кубического кристалла (периоды трансляции у которого одинаковы $a = b = c$) расстояние между соседними плоскостями данного семейства, характеризуемого индексами Миллера ($h k l$), есть

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

На рис. 1.10 изображена решетка, базисом которой является шестигранная призма с основанием в виде правильного шестиугольника. Эта решетка характерна для кристаллов с гексагональной симметрией.

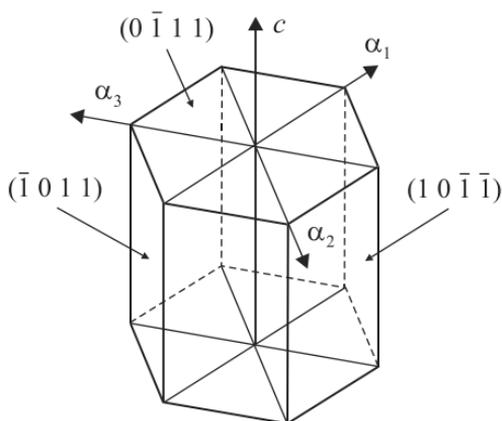


Рис. 1.10. Кристаллическая решетка гексагональной симметрии. Три базисные оси α_1 , α_2 , α_3 ориентированы друг к другу под углом 120° . Ось c перпендикулярна плоскости базиса (0 0 0 1)

Кристаллы с такой симметрией описываются в кристаллографии с помощью четырехосной системы координат. Три оси α_1 , α_2 , α_3 лежат в плоскости базиса и ориентированы друг по отношению к другу под углом в 120° . Четвертая ось c перпендикулярна базис-

ной плоскости. Все грани кристаллов гексагональной симметрии описываются четырьмя индексами Миллера ($h k i l$), где индексы h, k, l находят через длины отрезков, отсекаемых гранью кристалла от соответствующих базисных осей. Индекс i определяется через индексы h и k по формуле $i = -(h + k)$. Плоскость базиса, в которой лежат оси $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, имеет индексы Миллера $(0 0 0 1)$.

1.4. Классификация тел по кристаллическим структурам

Тип кристаллической структуры определяется, главным образом, характером сил связи, которые действуют между частицами (атомами, ионами, молекулами), образующими твердое тело. По основным видам связи между частицами различают 5 основных типов кристаллических решеток.

1. Ионные (координационные) решетки, в которых основным видом связи является ионная связь.
2. Молекулярные (поляризаационные) решетки, в которых связь между частицами осуществляется силами Ван-дер-Ваальса.
3. Атомные решетки с резко выраженной ковалентной связью между частицами.
4. Решетки с характерной металлической связью между узлами и электронным газом.
5. Решетки с водородной связью.

Различные сочетания кристаллических решеток формируют так называемые *кристаллические структуры*, по типам которых все химические элементы можно разделить на четыре класса. Начнем с простейшего, IV класса.

IV класс. В этот класс входят все инертные газы. При их сжижении и кристаллизации между атомами, обладающими сферически симметричными электронными оболочками, возникают лишь слабые силы Ван-дер-Ваальса. Под действием этих сил симметричные атомы комплекуются в предельно компактную кубическую гранцентрированную элементарную ячейку-решетку Бравэ. Каждый атом такой решетки окружен 12 ближайшими соседями. Число ближайших соседей, окружающих данный атом, называется первым координационным числом решетки.

III класс. В этот класс входят кремний, углерод, германий и олово из группы IVA системы Д. И. Менделеева и все химические элементы групп VA, VIA и VIIA. Структура этих химических элементов представлена решетками, в которых атомы кристаллизуются по правилу $(8 - N)$ ближайших соседей, где N — номер группы. Например, C, Si, Ge и Sn есть элементы IV группы Периодической системы с первым координационным числом $8 - 4 = 4$. В действительности все эти элементы обладают тетраэдрической решеткой, в которой каждый атом имеет 4 ближайших соседа. Атомы элементов IV группы имеют во внешней (валентной) электронной оболочке 4 электрона. Для формирования устойчивой 8-электронной конфигурации им не хватает 4 электронов, которые они получают от ближайших соседей, в результате чего и устанавливается прочная ковалентная связь.

Химические элементы фосфор, мышьяк, сурьма и висмут, принадлежащие к V группе Периодической системы, формируют кристаллическую структуру с первым координационным числом $8 - 5 = 3$ (рис. 1.11, а) гексагональной решетки. Решетка имеет слоистый характер, атомные слои связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса, тогда как внутри каждого слоя атомы соединены прочными ковалентными связями.

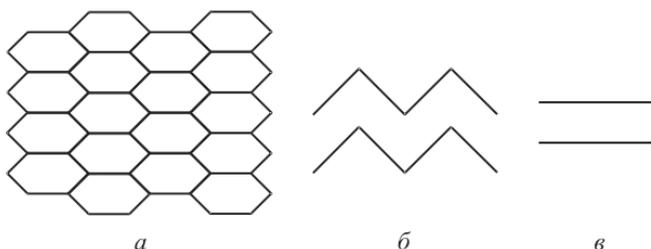


Рис. 1.11. Кристаллические структуры химических элементов V (а), VI (б) и VII (в) групп Периодической системы элементов, принадлежащих к третьему классу классификации твердых тел

Селен и теллур, принадлежащие к VI группе, имеют первое координационное число $8 - 6 = 2$. Атомы их расположены в виде длинных спиральных цепочек (рис. 1.11, б), так что каждый атом имеет в плоскости два ближайших соседа с ковалентной связью. Цепочки связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса.

Химический элемент иод, принадлежащий к VII группе периодической системы, имеет первое координационное число $8 - 7 = 1$. При этом атомы иода образуют кристаллическую решетку, в которой они связаны парами посредством слабых сил Ван-дер-Ваальса (рис. 1.11, в). Этим объясняется высокая летучесть иода (легкая возгонка).

Аналогичным образом по правилу $(8 - N)$ происходит дополнение до 8 электронов всех внешних (валентных) электронных оболочек атомов V, VI и VII групп с образованием соответствующих кристаллических структур, характерных для химических элементов III класса.

I класс. Является самым многочисленным, включающим в себя металлы. Поскольку в узлах металлических решеток находятся ионы, обладающие сферической симметрией в распределении электронных зарядов, металлы кристаллизуются в столь же плотноупакованные решетки, как и инертные газы.

Для металлов характерны следующие 3 типа решеток: кубическая гранецентрированная с первым координационным числом 12, гексагональная плотной упаковки с координационным числом 12 и кубическая объемно-центрированная с первым координационным числом 8.

II класс. Химические элементы этого класса по характеру кристаллических структур занимают промежуточное положение между металлами и элементами III класса, кристаллизующимися по правилу $(8 - N)$. Например, элементы группы IIВ цинк, кадмий и ртуть являются по своим физико-химическим свойствам металлами и должны иметь типичную металлическую решетку с большим первым координационным числом. В действительности цинк и кадмий кристаллизуются в особую модификацию гексагональной структуры, в которой каждый атом имеет не 12, а лишь 6 ближайших соседей, что согласуется с правилом $(8 - N)$.

Ртуть имеет простую ромбоэдрическую структуру, в которой каждый атом окружен 6 ближайшими соседями по правилу $(8 - N)$. Химический элемент бор, принадлежащий к группе IIIА, обладает кристаллической решеткой, которую можно описать как деформированную решетку с 5 ближайшими соседями, что также согласуется с правилом $(8 - N)$.

1.5. Элементы симметрии в кристаллах, трансляционная симметрия, ячейка Вигнера–Зейтца. Явление полиморфизма. Классификация твердых тел по кристаллографической симметрии

Некоторым твердым телам свойственна не одна, а две и более кристаллические структуры, устойчивые при различных термодинамических условиях (температурах и давлениях). Такие кристаллические структуры называются *полиморфными формами*, или *модификациями вещества*. Переход от одной модификации к другой есть полиморфное превращение вещества.

Полиморфные модификации принято обозначать греческими буквами: модификацию, устойчивую при нормальной (комнатной) и более низкой температуре, — буквой α , модификации, устойчивые при более высоких температурах, — β , γ , δ и т. д.

Введем некоторые определения и понятия теории симметрии, необходимые для описания различных полиморфных модификаций твердых тел и принятые в современной кристаллографии.

Закономерное расположение элементов симметрии в кристаллической решетке называется *пространственной группой*.

Всего известно 230 пространственных групп. Выделяют: а) центр симметрии; б) зеркальную плоскость; в) поворотные оси n -го порядка ($n = 1, 2, 3, 4, 6$). Порядок поворотной оси определяется числом n , когда при повороте на угол $\varphi = 360^\circ/n$ кристалл совмещается сам с собой (подразумевается совмещение кристаллических решеток); г) инверсионные оси n -го порядка ($n = 1, 2, 3, 4, 6$).

В теории симметрии рассматривают следующие *макроскопические элементы симметрии кристаллов*.

1. *Центр симметрии*. Если поместить начало координат в центр симметрии, то действие центра симметрии переводит точку (x, y, z) в точку $(-x, -y, -z)$. Эта операция перевода точки называется инверсией.

2. *Зеркальная плоскость*. Этой плоскости отвечает операция, которая переводит каждую точку плоскости в ее зеркальное изображение, т. е. если ось z направить перпендикулярно зеркальной плоскости, то точка (x, y, z) переходит после этой операции в точку $(x, y, -z)$.

3. *Плоскость скольжения.* Этой плоскости отвечает операция, которая переводит каждую точку в ее зеркальное изображение, а затем переводит это изображение в новое параллельное ему положение, т. е. имеет место операция перевода $(x, y, z) \rightarrow (x + a, y + b, -z)$, где $a = \text{const}$; $b = \text{const}$.

4. *Поворотная ось n -го порядка.* Такой оси отвечает операция поворота на угол $2\pi/n$ вокруг этой оси, где $n = 1, 2, 3, 4, 6$.

5. *Винтовая ось n -го порядка.* Такой оси отвечает операция поворота на угол $2\pi/n$ вокруг этой оси, сопровождаемого трансляцией (переносом на конечный отрезок) вдоль оси.

6. *Инверсионная ось n -го порядка.* Такой оси отвечает операция поворота на угол $2\pi/n$ вокруг этой оси, сопровождаемого инверсией относительно заданной точки на этой оси.

Возможные комбинации макроскопических элементов симметрии называются *точечными группами*. Всего имеется 32 точечные группы, которым соответствуют 32 кристаллографических класса, включающих в себя все перечисленные макроскопические элементы симметрии кристаллов. Эти классы подразделяются на 7 кристаллографических систем, называемых *сингониями*, согласно схеме, представленной на рис. 1.12, а именно:

- | | |
|-----------------------------|---|
| 1) триклинная система: | $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ |
| 2) моноклинная система: | $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| 3) орторомбическая система: | $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| 4) тетрагональная система: | $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| 5) кубическая система: | $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |

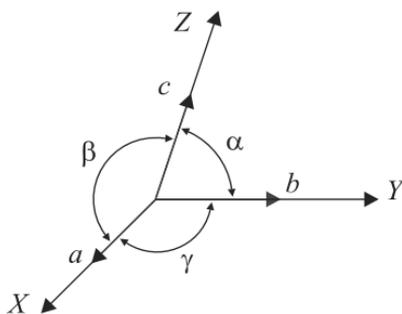


Рис. 1.12. Определение координатных осей OX, OY, OZ , ребер элементарной ячейки a, b, c и осевых углов α, β, γ

- 6) тригональная система: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
 7) гексагональная система: $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

Как отмечалось ранее (см. рис. 1.9), кубическая сингония включает в себя 3 частных случая кубических систем: простая кубическая, ОЦК (объемно-центрированная кубическая), ГЦК (гранецентрированная кубическая).

Рассмотрим **полиморфизм** некоторых химических элементов. Например, при температуре ниже 286,3 К существует (α – Sn)-модификация олова, характеризующаяся тетраэдрической решеткой, каждый атом которой окружен четырьмя ближайшими соседями. При повышении температуры (α – Sn)-модификация переходит в (β – Sn) полиморфную форму, имеющую объемно-центрированную тетрагональную решетку. Кроме олова полиморфизм наблюдается у различных химических элементов: известны полиморфные формы углерода, железа, никеля, кобальта, вольфрама, титана, бора, бериллия, а также у многих химических соединений и сплавов.

Известны две основные полиморфные формы углерода — это алмаз и графит. В решетке алмаза каждый атом окружен четырьмя ближайшими соседями, расположенными в вершинах тетраэдра, с которыми он связан прочными ковалентными связями, длина связи (длина ребра тетраэдра) — 1,54 Å, энергия отдельной связи — примерно $3,5 \cdot 10^5$ Дж/моль.

В решетке графита атомы углерода образуют двумерные слои, расположенные так, что каждый атом окружен тремя ближайшими соседями, с которыми он связан ковалентными связями (см. рис. 1.11, а). Длина связи — порядка 1,42 Å, т. е. меньше, чем у алмаза. Расстояние между параллельными слоями приблизительно равно 3,6 Å. На столь больших в атомном масштабе расстояниях могут действовать лишь силы Ван-дер-Ваальса, которые связывают слои друг с другом. Энергии связи этих слоев ~ (4–8) кДж/моль.

Алмаз тверд и прочен, графит легко скалывается по плоскостям, связанным ван-дер-ваальсовыми силами. Электроны в алмазе прочно размещены между атомами. Свет видимого спектра не способен вырывать такие электроны, вследствие чего он не поглощается в алмазе. Алмаз — прозрачный камень. При нагревании ал-

маза без доступа воздуха до температур свыше 1 000 °С он переходит в графит, меняя полиморфную форму углерода. Чтобы перевести графит обратно в алмаз, его необходимо нагреть до 2 000 °С и сжать до давления 60 тыс. атм. Переход от одной полиморфной модификации к другой, сопровождаемый выделением или поглощением скрытой теплоты превращения, является фазовым переходом I рода. Полиморфная модификация, термодинамически неустойчивая в одних условиях, может неограниченно долго находиться в других условиях. Яркий пример тому — алмаз, который не переходит при нормальных условиях в графит, но претерпевает полиморфные превращения при повышении температуры свыше 1 000 °С в вакууме.

При описании полиморфных модификаций кристаллических систем большое значение имеет понятие *трансляционной симметрии* и *элементарной ячейки Вигнера–Зейтца*. Построенные с помощью векторов трансляции исходных кристаллических решеток, ячейки Вигнера–Зейтца, в свою очередь, подразделяются на упомянутые ранее решетки Бравэ или решетки с базисом.

Трансляционная симметрия означает, что существуют 3 базисных одновременно не равных нулю вектора $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ — такие, что рассматриваемая атомная структура остается неизменной при параллельных переносах (трансляциях) всех точек данной структуры на любой вектор, представляющий собой линейную комбинацию этих трех векторов с целочисленными коэффициентами и называемый *вектором трансляции*.

Совокупность векторов трансляций, или трансляционных векторов, будем называть *группой трансляций*, которую удобнее всего представить через пространственную решетку Бравэ.

Введем начало координат в какую-либо произвольную точку решетки Бравэ и построим остальные точки данной решетки путем трансляций. Эти точки представляют собой узлы решетки, определяемые набором векторов $\vec{l} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$, где l_1, l_2, l_3 — любые целые числа (рис. 1.13). На этом рисунке вектор трансляции $\vec{l} = \vec{a}_1 + 2\vec{a}_2 = \vec{b} + \vec{a}_2$ ($l_1 = 1; l_2 = 2; l_3 = 0$).

Расположение атомов во всем кристалле можно определить, задав состав одной элементарной ячейки — параллелепипеда, образованного базисными векторами $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

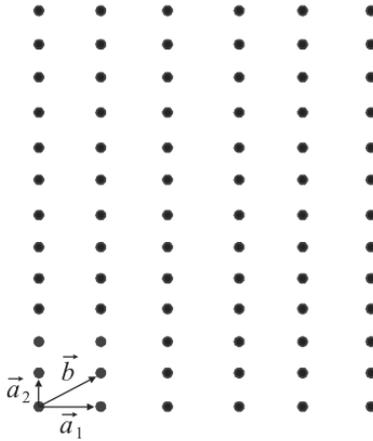


Рис. 1.13. Трансляционная симметрия двумерной решетки кристалла

На рис. 1.14 показано *построение ячейки Вигнера–Зейтца* для случая двумерной гексагональной решетки с базисными векторами \vec{a}_1 и \vec{a}_2 .

Из выбранного центра (т. 0) проведены векторы трансляции к ближайшим эквивалентным узлам решетки (всего их 6). Затем проведены 6 плоскостей, перпендикулярных этим векторам и проходящих через их середины. Очевидно, что линии пересечения этих шести плоскостей с плоскостью двумерной гексагональной решетки образуют правильный шестиугольник.

Область, ограниченная периметром правильного шестиугольника, будет элементарной ячейкой Вигнера–Зейтца. Все точки

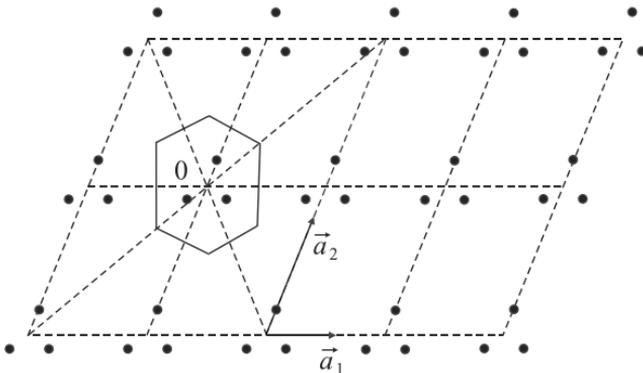


Рис. 1.14. Построение элементарной ячейки Вигнера–Зейтца для кристаллической решетки с базисными векторами \vec{a}_1 и \vec{a}_2

этой области лежат ближе к выбранному центру, чем к любому другому узлу решетки.

Элементарная ячейка Вигнера–Зейтца может содержать один атом и более. Если в нее входит только один атом, то его помещают в выбранный узел решетки, а структуру называют решеткой Бравэ. Если на одну элементарную ячейку приходится несколько атомов, то имеет место решетка с базисом. При построении указанным способом элементарных ячеек у твердых тел получают преимущественно решетки с базисом, у большинства металлов — решетки Бравэ.

Перечислением и *классификацией по кристаллографической симметрии* всех возможных типов кристаллических структур, а также определением фактической структуры реальных твердых тел занимается кристаллография. При этом данные структуры классифицируются в соответствии с их свойствами симметрии — инвариантностью относительно вращений вокруг каких-либо осей, отражений в плоскостях и т. д.

Рассмотрим ОЦК-решетку более подробно (рис. 1.15). Эта структура представляет собой две взаимопроникающие простые кубические подрешетки, узлы которых определяются равенствами для их радиусов-векторов \vec{l} и \vec{l}' соответственно:

$$\vec{l} = l_x \vec{a}_x + l_y \vec{a}_y + l_z \vec{a}_z; \quad \vec{l}' = \left(l_x + \frac{1}{2}\right) \vec{a}_x + \left(l_y + \frac{1}{2}\right) \vec{a}_y + \left(l_z + \frac{1}{2}\right) \vec{a}_z,$$

где $\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z$ — базисные векторы первой подрешетки; l_x, l_y, l_z — любые целые числа.

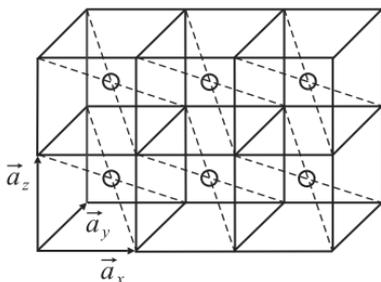


Рис. 1.15. Две проникающие друг в друга прямые кубические подрешетки, образующие ОЦК-структуру

Если вместо базисных векторов $\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z$ ввести тройку новых базисных векторов $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ согласно равенствам

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(-\vec{a}_x + \vec{a}_y + \vec{a}_z); \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}(\vec{a}_x - \vec{a}_y + \vec{a}_z); \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}(\vec{a}_x + \vec{a}_y - \vec{a}_z),$$

то радиусы-векторы всех узлов обеих подрешеток будут определяться одним выражением

$$\vec{l} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3, \quad (1.8)$$

где l_1, l_2, l_3 — любые целые числа.

При этом если сумма $(l_1 + l_2 + l_3)$ есть нечетное число, то равенство (1.8) определяет положение узла в центре куба, построенного на векторах $\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z$. Если сумма $(l_1 + l_2 + l_3)$ — четное число, то уравнение (1.8) определяет радиус-вектор одного узла, находящегося в вершине куба. Таким образом, кристаллическая структура, полученная пересечением трех плоскостей, перпендикулярных трем базисным векторам $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, является решеткой Бравэ в виде прямого параллелепипеда. Если окажется, что $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3|$, то решетка Бравэ есть куб.

Вместо кубической элементарной ячейки можно построить ячейку Вигнера–Зейтца, проводя соответствующие плоскости посередине между вершинами и центром куба. Полученная таким образом ячейка Вигнера–Зейтца будет правильным восьмигранником.

Рассмотренные элементы симметрии кристаллических систем, в частности трансляционная симметрия, связаны с фундаментальными механическими и физическими свойствами кристаллов. Они помогают исследовать эти свойства посредством введения математического аппарата периодических функций.

1.6. Периодические функции для трансляционных векторов. Обратная решетка и ее свойства

Итак, свойства симметрии строения кристаллических систем взаимосвязаны со многими физическими и химическими свойствами самих кристаллов. Эта взаимосвязь в общем виде формулируется в виде известного в кристаллографии *принципа Нойманна*, согласно которому элементы симметрии решеток твердых тел соот-

ветствуют законам симметрии изменений физических свойств кристаллов. Законы симметрии, в свою очередь, можно описать с помощью *периодических функций*, определенным образом соответствующих закономерному и периодическому расположению атомов в кристаллических решетках. Рассмотрим эти функции подробнее.

Пусть задана некоторая функция, зависящая от пространственной координаты какого-либо атомного узла решетки в виде радиуса-вектора \vec{r} , т. е. $f(\vec{r})$. Трансляционная симметрия относительно данной функции состоит в том, что она должна быть периодической функцией трех переменных

$$\vec{f}(\vec{r} + \vec{b}) = f(\vec{r}). \quad (1.9)$$

Равенство (1.9) должно выполняться для всех точек физического трехмерного пространства и для всех векторов трансляции \vec{l} . Для одного измерения условие периодичности функции $f(x)$ определяется равенством

$$f(x + l) = f(x), \quad (1.10)$$

где $l = l_1 a$, a — период функции, l_1 — любое целое число.

Как известно, любую периодическую функцию можно разложить в ряд Фурье

$$f(x) = \sum_n A_n e^{i2\pi n x/a}, \quad (1.11)$$

где n — целое число.

Введя новую переменную $g = \frac{2\pi n}{a}$, выражение (1.11) перепишем как

$$f(x) = \sum_g A_g e^{igx},$$

где коэффициенты разложения можно представить в виде интеграла

$$A_g = \frac{1}{a} \int_0^a f(x) e^{-igx} dx.$$

Обычно период функции совпадает с периодом элементарной ячейки (расстоянием между атомами в одномерной цепочке ато-

мов). Из периодичности функции (1.10) непосредственно следует равенство

$$e^{igl} = 1, \text{ где } gl = 2\pi l_1 n. \quad (1.12)$$

Перенесем эти соотношения на кристаллическую структуру в трехмерном физическом пространстве, описываемом прямоугольной декартовой системой координат. Если в качестве базисных векторов, направленных вдоль осей этой системы координат, взять тройку векторов $\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z$, то при условии, что вектор прямой решетки равен $\vec{l} = l_x \vec{a}_x + l_y \vec{a}_y + l_z \vec{a}_z$, трансляционную периодичность функции $f(\vec{r})$ можно записать в виде выражения

$$f(\vec{r} + \vec{l}) = \vec{r} + l_x \vec{a}_x + l_y \vec{a}_y + l_z \vec{a}_z = \vec{f}(\vec{r}).$$

С учетом того, что l_x, l_y, l_z — целые числа, разложение периодической функции $f(\vec{r})$ в трехмерный ряд Фурье даст следующее равенство:

$$f(\vec{r}) = \sum_{g_x, g_y, g_z} A(g_x, g_y, g_z) e^{i(g_x x + g_y y + g_z z)},$$

где $g_x = n_x \frac{2\pi}{a_x}$; $g_y = n_y \frac{2\pi}{a_y}$; $g_z = n_z \frac{2\pi}{a_z}$. Здесь n_x, n_y, n_z — любые целые числа.

Или в более компактной форме

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\vec{r}}. \quad (1.13)$$

Вектор $\vec{g} = \{g_x, g_y, g_z\}$ называется *вектором обратной решетки*. Вектор \vec{g} удовлетворяет условию $e^{i\vec{g}\vec{l}} = 1$. Действительно, по определению векторов \vec{g} и \vec{l} имеем: $\vec{g}\vec{l} = g_x l_x a_x + g_y l_y a_y + g_z l_z a_z = 2\pi(n_x l_x + n_y l_y + n_z l_z) = 2\pi n$, где $n \equiv n_x l_x + n_y l_y + n_z l_z$ — целое число как сумма произведений целых чисел. Таким образом, условие (1.12) сохраняет силу для всех векторов прямой решетки \vec{l} и для всех векторов обратной решетки \vec{g} . Очевидно, в ряд Фурье (1.13) можно разложить любую функцию типа (1.9), обладающую свойством периодичности кристаллической решетки:

$$f(\vec{r} + \vec{l}) = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{g}} e^{i\vec{g}(\vec{r} + \vec{l})} = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\vec{r}} = f(\vec{r}), \quad (1.14)$$

где $A_{\vec{g}} = \frac{1}{V_{\text{яч}} V_{\text{яч}}} \int f(\vec{r}) e^{-i\vec{g}\vec{r}} d\vec{r}$, $V_{\text{яч}}$ — объем прямой ячейки.

Построим **обратную решетку**, соответствующую произвольной прямой косоугольной решетке. Определим в качестве тройки базисных векторов обратной решетки следующие векторы, у которых индексы отвечают правилу циклической перестановки:

$$\vec{b}_1 = \frac{[\vec{a}_2, \vec{a}_3]}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3])}; \vec{b}_2 = \frac{[\vec{a}_3, \vec{a}_1]}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3])}; \vec{b}_3 = \frac{[\vec{a}_1, \vec{a}_2]}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3])}. \quad (1.15)$$

Тогда произвольный вектор обратной решетки можно записать в виде $\vec{g} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 = 2\pi(n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3)$, где n_1, n_2, n_3 — любые целые числа. По правилам векторного анализа скалярное произведение $\vec{b}_i \vec{a}_j = \begin{cases} 1, & i=j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$, поэтому для скалярного произведения векторов прямой и обратной решеток имеем равенство

$$\begin{aligned} \vec{g}\vec{l} &= (g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3)(l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3) = \\ &= g_1 l_1 + g_2 l_2 + g_3 l_3 = 2\pi N, \end{aligned} \quad (1.16)$$

где $N = n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3$ — целое число.

Рассмотрим вывод выражения для коэффициентов Фурье $A_{\vec{g}}$, фигурирующих в формуле (1.14).

Умножив равенство $f(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\vec{r}}$ на $e^{-i\vec{g}'\vec{r}}$ (\vec{g}' — какой-нибудь другой вектор обратной решетки) и проинтегрировав по объему прямой ячейки кристалла, будем иметь

$$\int_{V_{\text{яч}}} f(\vec{r}) e^{-i\vec{g}'\vec{r}} d\vec{r} = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{g}} \int_{V_{\text{яч}}} e^{i(\vec{g}-\vec{g}')\vec{r}} d\vec{r}.$$

Если поместить начало координат в середину прямой ячейки, получим

$$\int_{V_{\text{яч}}} e^{i(\vec{g}-\vec{g}')\vec{r}} d\vec{r} = \int_{-a_{1/2}}^{a_{1/2}} e^{i(g_x - g'_x)x} dx \int_{-a_{2/2}}^{a_{2/2}} e^{i(g_y - g'_y)y} dy \int_{-a_{3/2}}^{a_{3/2}} e^{i(g_z - g'_z)z} dz.$$

Тогда при расширении области интегрирования на все физическое пространство представленные в формулах интегралы можно заменить на δ -функции Дирака:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(g_x - g'_x)x} dx = 2\pi\delta(g_x - g'_x); \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(g_y - g'_y)y} dy = 2\pi\delta(g_y - g'_y);$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(g_z - g'_z)z} dz = 2\pi\delta(g_z - g'_z)$$

или

$$\int_{V_{\text{яч}}} e^{i(\vec{g} - \vec{g}')\vec{r}} d\vec{r} = (2\pi)^3 \delta(\vec{g} - \vec{g}') = \begin{cases} 0, & \vec{g} \neq \vec{g}' \\ V_{\text{яч}}, & \vec{g} = \vec{g}' \end{cases}. \quad (1.17)$$

Поскольку в уравнении (1.17) значение δ -функции Дирака ограничено величиной $\delta(0) = \frac{V_{\text{яч}}}{(2\pi)^3}$, то при $\vec{g} = \vec{g}'$ получим

$$\int_{V_{\text{яч}}} f(\vec{r}) e^{-i\vec{g}'\vec{r}} d\vec{r} = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{g}} (2\pi)^3 \delta(\vec{g} - \vec{g}') = A_{\vec{g}} V_{\text{яч}}.$$

Или переобозначив $\vec{g}' = \vec{g}$, будем иметь окончательно $A_{\vec{g}} = \frac{1}{V_{\text{яч}}} \int_{V_{\text{яч}}} f(\vec{r}) e^{-i\vec{g}\vec{r}} d\vec{r}$, что совпадает с формулой (1.14).

Вектор \vec{g} , определяемый формулой $\vec{g} = 2\pi(n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3)$, образует решетку с основной ячейкой, построенной на векторах $2\pi\vec{b}_1, 2\pi\vec{b}_2, 2\pi\vec{b}_3$. Эта решетка является *обратной* по отношению к исходной прямой. Обратная решетка есть инвариантный геометрический объект, свойства которого играют основную роль в теории твердых тел. Рассмотрим некоторые *геометрические свойства обратной решетки* [6].

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

Выберем векторы прямой $\vec{l} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ и обратной $\vec{g} = 2\pi(n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3)$ решетки. образуем из них скалярное произведение

$$\vec{g}\vec{l} = 2\pi(n_1l_1 + n_2l_2 + n_3l_3) = 2\pi N, \quad (1.18)$$

где N — целое число.

Это соотношение означает, что длина проекции вектора \vec{l} на направление вектора \vec{g} равна

$$d = \frac{2\pi N}{|\vec{g}|}. \quad (1.19)$$

Соотношение (1.19) применимо к любому вектору прямой решетки \vec{l}' , определяемому целыми числами $l'_1 = l_1 - mn_3$; $l'_2 = l_2 - mn_3$; $l'_3 = l_3 + m(n_1 + n_2)$.

Непосредственной подстановкой можно убедиться, что в этом случае

$$\vec{g}\vec{l}' = \vec{g}\vec{l} = 2\pi N,$$

т. е. вектор \vec{l}' имеет ту же проекцию на направление вектора обратной решетки \vec{g} и поэтому определяет точку, которая лежит в плоскости, нормальной вектору \vec{g} и отстоящей от начала координат на расстоянии d . При этом из начала координат исходит вектор обратной решетки \vec{g} и все векторы прямой решетки \vec{l} , \vec{l}' и т. д.

Следовательно, если на этой плоскости лежит хотя бы одна точка решетки, то на ней лежит и бесконечное множество таких точек этой же прямой решетки. Тем самым определена одна из плоскостей прямой решетки, нормальная вектору обратной решетки \vec{g} .

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

Согласно свойству 1 вектор обратной решетки \vec{g} перпендикулярен семейству параллельных плоскостей прямой решетки, находящихся на расстоянии $d = \frac{2\pi N}{|\vec{g}|}$ от начала координат, из которого ис-

ходят любые векторы прямой решетки, заканчивающиеся в узлах, принадлежащих соответствующим плоскостям (рис. 1.16).

Если числа (n_1, n_2, n_3) , определяющие направление вектора \vec{g} , не имеют общего множителя, то всегда можно подобрать такой вектор прямой решетки \vec{l}'' , что будет иметь место условие

$$\vec{g}\vec{l}'' = 2\pi(N + 1).$$

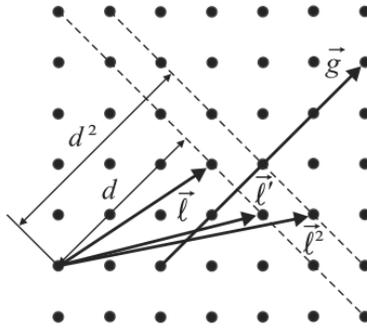


Рис. 1.16. Совокупность параллельных плоскостей прямой решетки, перпендикулярных вектору обратной решетки \vec{g} и удаленных от начала координат на расстояние d

Это означает, что плоскость решетки, на которую попадает точка с вектором \vec{l}'' , находится от начала координат на расстоянии, равном

$$d'' = \frac{2\pi(N+1)}{|\vec{g}|}.$$

Следовательно, эта плоскость отстоит на расстоянии $\frac{2\pi}{|\vec{g}|}$ от плоскости, в которой лежит точка прямой решетки с вектором \vec{l} (см. рис. 1.16). Отсюда видно, что можно характеризовать плоскости прямой решетки через нормали к ним, которые в свою очередь выражаются через векторы обратной решетки.

В прямой решетке самыми заметными оказываются те плоскости, которые с наибольшей плотностью заполнены узлами. Поскольку плотность узлов решетки в пространстве постоянна, то самыми заметными должны быть те из плоскостей, которые дальше всего удалены друг от друга. А это те плоскости, которые отвечают наименьшим длинам векторов обратной решетки, т. е. меньшим числам n_1, n_2, n_3 .

Плоскости решетки обозначаются с помощью соответствующих векторов обратной решетки так же, как индексы Миллера, используемые в кристаллографии.

Возьмем плоскость решетки, нормальную вектору \vec{g} , с условием, что для всех точек \vec{l} этой плоскости выполняется равенство (1.16). Если на этой плоскости взять точку с компонентами $l_2 = l_3 = 0$, то из

выражения (1.18) получим $l_1 = N/n_1$. Тогда при пересечении данной плоскости с осью, определяемой базисным вектором, она отсечет на этой оси отрезок длины

$$d_1 = \frac{N}{n_1} a_1,$$

так как любая точка плоскости, принадлежащая какой-либо базисной оси прямой решетки, имеет нулевые координаты на других базисных осях.

Аналогично эта же плоскость пересечет ось в направлении базисного вектора на расстоянии $d_2 = (N/n_2)a_2$ от начала координат, а ось в направлении вектора на расстоянии $d_3 = (N/n_3)a_3$ соответственно.

Поскольку отрезки, отсекаемые рассматриваемой плоскостью на координатных осях $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, обратно пропорциональны целым числам n_1, n_2, n_3 , то после сокращения на общий множитель (если он имеется) их можно рассматривать как индексы Миллера данной плоскости (рис. 1.17). Эти индексы записывают в виде (n_1, n_2, n_3) [8].

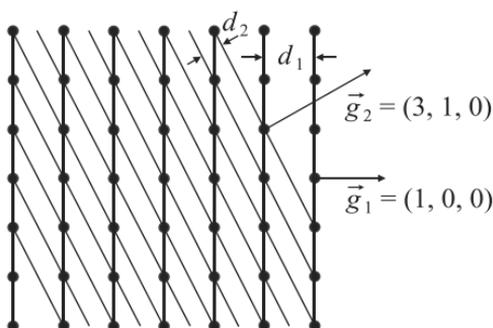


Рис. 1.17. Схема плоскостей прямой решетки, перпендикулярных векторам обратной решетки \vec{g}_1, \vec{g}_2

Очевидно, что плотно заселенные плоскости с малыми значениями индексов Миллера — это те плоскости, которые легче всего обнаруживаются в естественных кристаллах при их росте.

При этом из кристаллографии известно, что существует единственный набор базисных векторов прямой решетки $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, при котором все наблюдаемые в макроскопических кристаллах

грани имеют малые индексы Миллера. Из рис. 1.17 видно, что расстояние между плоскостями с большими значениями индексов Миллера меньше, чем у плоскостей, индексы которых малы.

В кристаллографии приняты следующие обозначения: символ $(1 \bar{1} \bar{1})$ представляет плоскость с индексами Миллера $(1, -1, -1)$, символ $\{1 1 0\}$ обозначает все плоскости, которые в силу симметрии эквивалентны плоскости $(1 1 0)$, т. е. плоскости $(1 0 1)$, $(0 1 1)$, $(\bar{1} \bar{1} 0)$, $(1 \bar{1} 0)$ и т. д. Эти плоскости характеризуются индексами Миллера, в состав которых обязательно входят две единицы с одним или разными знаками и нуль.

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

Элементарная ячейка обратной решетки представляет собой параллелепипед, построенный на векторах $2\pi\vec{b}_1, 2\pi\vec{b}_2, 2\pi\vec{b}_3$. В соответствии с формулами (1.15) ее объем равен

$$V_{об} = (2\pi)^3 (\vec{b}_1 [\vec{b}_2, \vec{b}_3]) = (2\pi)^3 \frac{[\vec{a}_2, \vec{a}_3] ([\vec{a}_3, \vec{a}_1] [\vec{a}_1, \vec{a}_2])}{(\vec{a}_1 [\vec{a}_2, \vec{a}_3])^3} =$$

$$= (2\pi)^3 \frac{[\vec{a}_2, \vec{a}_3] \{(\vec{a}_3 [\vec{a}_1, \vec{a}_2]) \vec{a}_1 - (\vec{a}_1 [\vec{a}_1, \vec{a}_2]) \vec{a}_3\}}{(\vec{a}_1 [\vec{a}_2, \vec{a}_3])^3} = (2\pi)^3 \frac{\{\vec{a}_1 [\vec{a}_2, \vec{a}_3]\}^2}{(\vec{a}_1 [\vec{a}_2, \vec{a}_3])^3},$$

но $(\vec{a}_1 [\vec{a}_2, \vec{a}_2]) = 0$, $(\vec{a}_3 [\vec{a}_1, \vec{a}_2]) = (\vec{a}_1 [\vec{a}_2, \vec{a}_3])$ — по правилу циклической перестановки индексов базисных векторов решетки. Тогда

$$V_{об} = (2\pi)^3 \frac{1}{\vec{a}_1 [\vec{a}_2, \vec{a}_3]} = \frac{8\pi^3}{V_{пр}},$$

где $V_{пр}$ — объем элементарной ячейки прямой решетки, построенной на векторах $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

4. Прямая решетка преобразуется в обратную с помощью следующих векторных равенств:

$$\vec{a}_1 = \frac{[\vec{b}_2, \vec{b}_3]}{(\vec{b}_1 [\vec{b}_2, \vec{b}_3])}; \vec{a}_2 = \frac{[\vec{b}_3, \vec{b}_1]}{(\vec{b}_1 [\vec{b}_2, \vec{b}_3])}; \vec{a}_3 = \frac{[\vec{b}_1, \vec{b}_2]}{(\vec{b}_1 [\vec{b}_2, \vec{b}_3])}.$$

5. Элементарная ячейка обратной решетки не обязательно представляет собой параллелепипед.

Для описания свойств обратной решетки рассмотрим ГЦК-решетку. Если ввести в качестве базисных векторов половины диагоналей граней куба согласно формулам

$$\vec{a}_1 = \left(0; \frac{1}{2}a; \frac{1}{2}a\right); \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{1}{2}a; 0; \frac{1}{2}a\right); \quad \vec{a}_3 = \left(\frac{1}{2}a; \frac{1}{2}a; 0\right),$$

где a — длина диагонали кубической грани, то линейная комбинация этих векторов с целочисленными коэффициентами определяет любой узел гранецентрированной ячейки. Поэтому она является решеткой Бравэ с базисными векторами $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ (рис. 1.18).

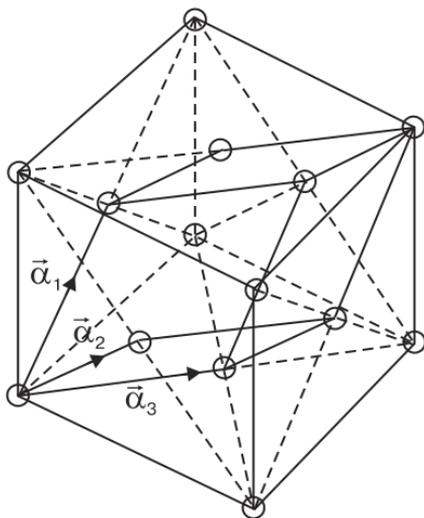


Рис. 1.18. Гранецентрированная кубическая ячейка как решетка Бравэ с базисными векторами $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

Для построения обратной решетки к рассматриваемой используем ее геометрические свойства.

Рассмотрим плоскости, перпендикулярные ребрам кубической элементарной ячейки прямой решетки. По отношению к обычным декартовым осям, направленным по векторам $\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z$ эти плоскости имеют индексы $(1\ 0\ 0), (0\ 1\ 0), (0\ 0\ 1)$ и т. д. Очевидно, что эти плоскости отстоят от параллельных им плоскостей гранецентрированной кубической решетки на расстоянии $a/2$. Следовательно, им соответствуют векторы обратной решетки, имеющие

длину $|\vec{g}_1| = \frac{2\pi}{(a/2)} = \frac{4\pi}{a}$ и направленные вдоль осей прямоугольной

декартовой системы координат в обратном пространстве.

Рассмотрим плоскости прямой решетки, которые перпендикулярны диагонали кубической элементарной ячейки. Эти плоскости пересекают все три декартовы оси на равных расстояниях от начала координат и поэтому имеют индексы из набора $\{1\ 1\ 1\}$. Такие плоскости удалены друг от друга на расстояние, равное $1/3$ длины диагонали куба прямой решетки, т. е. на расстояние $a/\sqrt{3}$. Поэтому соответствующий им вектор обратной решетки имеет полную длину $2\pi\sqrt{3}/a$ и одинаковые проекции на оси координат — $\vec{g}_2 = 2\pi/a (1, 1, 1)$. Этот вектор направлен вдоль диагонали кубической элементарной ячейки в обратном пространстве и длина его равна половине длины этой диагонали (рис. 1.19). Заканчивается этот вектор в центре простого куба. Таким образом, решетка, обратная гранецентрированной кубической, есть ОЦК-решетка. Прямой ОЦК-решетке соответствует обратная ГЦК-решетка.

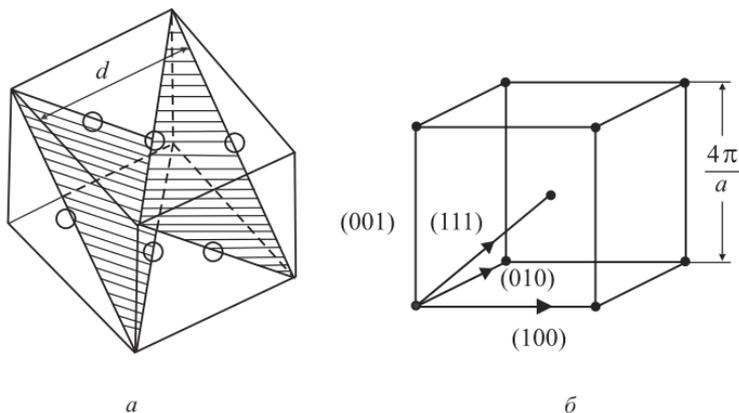


Рис. 1.19. Плоскости (111) в прямой гранецентрированной решетке (а) и соответствующая им ячейка обратной решетки (б)

Ячейки Вигнера–Зейтца обратных решеток образуют так называемые зоны Бриллюэна.

Так, зона Бриллюэна гранецентрированной кубической прямой решетки — это ячейка Вигнера–Зейтца соответствующей обратной решетки. Она ограничена многогранником с квадратными и шестиугольными гранями. Нормали из центров квадратных гра-

ней ячейки Вигнера-Зейтца направлены к плоскостям куба прямой решетки, а нормали из центров шестиугольных граней — к ее диагональным плоскостям.

1.7. несовершенства и дефекты кристаллической решетки

Рассмотренные свойства симметрии кристаллических систем относятся к идеальным кристаллам с совершенной внутренней структурой. На практике приходится иметь дело с реальными структурами, которые имеют мозаичное строение. Обычно кристаллы построены из блоков, лишь приблизительно параллельных друг другу. Размеры блоков колеблются в диапазоне 10^{-6} – 10^{-8} м, а величины углов между ними — от нескольких секунд до нескольких минут.

Поскольку кристаллическая решетка в соприкасающихся блоках имеет различную ориентацию, то возникает переходный слой, в котором решетка постепенно переходит от одной ориентации к другой. Еще большему искажению подвергаются решетки у границ зерен поликристаллов, углы между которыми достигают десятков градусов.

Границы зерен и блоков являются носителями избыточной свободной энергии, обуславливающей повышенную скорость протекания химических реакций полиморфных превращений, диффузии и других явлений, требующих энергетических затрат в кристаллах [6].

Дефекты по Френкелю. При любой температуре в кристалле имеются атомы, энергия которых во много раз больше или меньше среднего значения, отвечающего закону равномерного распределения энергии по степеням свободы. Атомы, обладающие высокой энергией, могут перейти из состояния равновесия в новое состояние, например, из одной элементарной ячейки в другую или в междоузлия. Этот процесс сопровождается возникновением вакантного узла (вакансии) и атома в междоузлии (дислоцированный атом). Такие дефекты в регулярной структуре кристалла называются *дефектами по Френкелю*. Их концентрация n_{Φ} определяется следующим соотношением:

$$n_{\Phi} = ANe^{-E_{\Phi}/k_{\text{B}}T},$$

где k_B — постоянная Больцмана; E_Φ — энергия внедрения в междоузлие; N — число узлов решетки в данном объеме кристалла; A — целое число, характеризующее количество междоузлий в расчете на 1 атом.

Как атомы в междоузлиях, так и вакансии не остаются локализованными в одном месте, а диффундируют в решетке. Диффузия дислоцированного атома происходит путем перехода из одного междоузлия в другое. Дефекты по Френкелю — аналог процесса внутреннего испарения атомов из узлов кристаллической решетки в объеме кристалла.

Дефекты по Шоттки. Помимо внутреннего испарения возможно полное или частичное испарение атомов с поверхности кристалла. При полном испарении атом покидает поверхность кристалла и переходит в новую фазу — пар. При частичном испарении атом переходит с поверхности кристалла в положение над поверхностью.

В том и другом случаях в поверхностном слое кристалла образуются вакансии. При заполнении глубже лежащим атомом вакансии втягивается внутрь кристалла и далее диффундирует по его объему. Этим вакансиям нельзя поставить в соответствие дислоцированные атомы, поскольку их образование не сопровождается одновременно внедрением атома в междоузлие. Такого рода вакансии называются *дефектами по Шоттки*.

В реальном кристалле, содержащем N узлов, равновесное количество вакансий Шоттки определяется согласно выражению

$$n_{\text{Ш}} = Ne^{-E_{\text{Ш}}/k_B T}, \quad (1.20)$$

где $E_{\text{Ш}}$ — энергия образования вакансии, причем $E_{\text{Ш}} < E_\Phi$ (для алюминия $E_{\text{Ш}} = 0,75$ эВ).

Из формулы (1.20) для этого случая при $T = 300$ К получим $n_{\text{Ш}} = 10^{18} \text{ м}^{-3}$, при $T = 923$ К — $n_{\text{Ш}} = 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Подобная концентрация дефектов по Шоттки характерна для всех металлов вблизи их точек плавления.

Помимо вышеприведенных дефектов в кристаллах существенную роль играют *примеси*. Они являются одним из наиболее распространенных дефектов в реальных кристаллах. Наиболее чистые вещества содержат до 10^{-9} % примесей, что соответствует содержанию 10^{17} атомов примеси в 1 м^3 вещества. В зависимости от

природы примеси могут находиться в кристалле либо в растворенном состоянии, либо в виде более или менее крупных включений.

Процесс растворения состоит в том, что примесные атомы внедряются в промежутки между атомами кристалла или замещают часть этих атомов, размещаясь в узлах кристаллической решетки. В первом случае они образуют твердый раствор внедрения, во втором — твердый раствор замещения.

В полупроводниковых кристаллах примеси создают новые энергетические уровни и приводят к появлению примесной проводимости.

Задачи

Задача 1.1. Для кубического кристалла с постоянной решетки $a = 2\text{Å}$ определить расстояние между соседними параллельными плоскостями, одна из которых отсекает на осях декартовой прямоугольной системы координат отрезки $A = 1$; $B = 2$; $C = 1/3$, измеренные в единицах a .

Решение. У кубического кристалла периоды трансляции равны $a = b = c = 2\text{Å}$. Расстояние между ближайшими параллельными плоскостями есть $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$. Следовательно, необходимо

определить индексы Миллера $(h\ k\ l)$. Поскольку $\frac{1}{A} : \frac{1}{B} : \frac{1}{C} = 1 : \frac{1}{2} : 3$,

а общий знаменатель $D = 2$, получаем искомые индексы Миллера:

$h = \frac{D}{A} = 2$; $k = \frac{D}{B} = 1$; $l = \frac{D}{C} = 6$, т. е. $(2\ 1\ 6)$. Следовательно, расстояние между ближайшими плоскостями этого семейства равно

$$d = \frac{2}{\sqrt{4+1+36}} = \frac{2}{\sqrt{41}} = 0,31\text{Å}.$$

Задача 1.2. Определить тройку базисных векторов прямой элементарной ячейки, если ее объем равен $V_{\text{пр}} = (\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3]) = 1$, а вектор $\vec{g} = 4\pi\vec{i} + 6\pi\vec{j} + 8\pi\vec{k}$ является вектором ее обратной решетки. Здесь $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ — единичные орты прямоугольной декартовой системы координат. Считать, что базисные векторы прямой решетки отвечают условиям ортогональности.

Решение. По свойствам векторов базиса для прямой и обратной решеток имеем

$$\vec{a}_1 = \frac{[\vec{b}_2, \vec{b}_3]}{(\vec{b}_1[\vec{b}_2, \vec{b}_3])}; \quad \vec{a}_2 = \frac{[\vec{b}_3, \vec{b}_1]}{(\vec{b}_1[\vec{b}_2, \vec{b}_3])}; \quad \vec{a}_3 = \frac{[\vec{b}_1, \vec{b}_2]}{(\vec{b}_1[\vec{b}_2, \vec{b}_3])},$$

где $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ — базисные векторы обратной решетки. Для произвольного вектора обратной решетки можно записать разложение по базисным векторам

$$\vec{g} = 2\pi n_1 \vec{b}_1 + 2\pi n_2 \vec{b}_2 + 2\pi n_3 \vec{b}_3,$$

где n_1, n_2, n_3 — любые не равные нулю целые числа. Из сравнения разложения по базисным векторам с заданным вектором обратной решетки по формуле

$$\vec{g} = 4\pi \vec{i} + 6\pi \vec{j} + 8\pi \vec{k}$$

получим

$$b_1 = \frac{2\vec{i}}{n_1}; \quad b_2 = \frac{3\vec{j}}{n_2}; \quad b_3 = \frac{4\vec{k}}{n_3}.$$

По определению, объем элементарной ячейки обратной решетки равен

$$(2\pi)^3 (\vec{b}_1[\vec{b}_2, \vec{b}_3]) = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{пр}}},$$

где $V_{\text{пр}} = (\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3]) = 1$, следовательно, $(\vec{b}_1[\vec{b}_2, \vec{b}_3]) = 1$. В таком случае для базисных векторов прямой решетки можно записать

$$\vec{a}_1 = \frac{12}{n_2 n_3} [\vec{j}, \vec{k}] = \frac{12}{n_2 n_3} \vec{i}; \quad \vec{a}_2 = \frac{8}{n_1 n_3} [\vec{k}, \vec{i}] = \frac{8}{n_1 n_3} \vec{j};$$

$$\vec{a}_3 = \frac{6}{n_1 n_2} [\vec{i}, \vec{j}] = \frac{6}{n_1 n_2} \vec{k}.$$

Откуда для объема элементарной ячейки прямой решетки получим

$$V_{\text{пр}} = (\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3]) = \frac{576}{(n_1 n_2 n_3)^2} = 1,$$

т. е. $n_1 n_2 n_3 = \sqrt{576} = 24$ либо $n_1 n_2 n_3 = -24$.

Если рассмотреть случай $n_1 n_2 n_3 = 24$, то при условии наложения на векторы прямой решетки соотношений ортогональности, т. е. $\vec{a}_1 = [\vec{a}_2, \vec{a}_3]$; $\vec{a}_2 = [\vec{a}_3, \vec{a}_1]$; $\vec{a}_3 = [\vec{a}_1, \vec{a}_2]$, получаем уравнения для определения целых, не равных нулю чисел n_1, n_2, n_3 :

$$\frac{12\vec{i}}{n_2 n_3} = \frac{48[\vec{j}, \vec{k}]}{n_1^2 n_2 n_3} = \frac{48\vec{i}}{n_1^2 n_2 n_3}, \text{ откуда } n_1 = \pm 2;$$

$$\frac{8\vec{j}}{n_1 n_3} = \frac{72[\vec{k}, \vec{i}]}{n_1 n_2^2 n_3} = \frac{72\vec{j}}{n_1 n_2^2 n_3}, \text{ откуда } n_2 = \pm 3;$$

$$\frac{6\vec{k}}{n_1 n_2} = \frac{96[\vec{i}, \vec{j}]}{n_1 n_2 n_3^2} = \frac{96\vec{k}}{n_1 n_2 n_3^2}, \text{ откуда } n_3 = \pm 4.$$

При $n_1 n_2 n_3 = 24 > 0$ возможны следующие варианты выбора базисных векторов прямой решетки:

$$n_1 = 2; n_2 = 3; n_3 = 4, \text{ откуда } \vec{a}_1 = \vec{i}, \vec{a}_2 = \vec{j}, \vec{a}_3 = \vec{k};$$

$$n_1 = -2; n_2 = -3; n_3 = 4, \text{ откуда } \vec{a}_1 = -\vec{i}, \vec{a}_2 = -\vec{j}, \vec{a}_3 = \vec{k};$$

$$n_1 = -2; n_2 = 3; n_3 = -4, \text{ откуда } \vec{a}_1 = -\vec{i}, \vec{a}_2 = -\vec{j}, \vec{a}_3 = -\vec{k};$$

$$n_1 = 2; n_2 = -3; n_3 = -4, \text{ откуда } \vec{a}_1 = \vec{i}, \vec{a}_2 = \vec{j}, \vec{a}_3 = -\vec{k}.$$

Рассмотрение различных комбинаций чисел n_1, n_2, n_3 при $n_1 n_2 n_3 = -24$ приводит к тем же базисным векторам прямой решетки.

Задача 1.3. Вычислить объем обратной решетки, базисные векторы которой построены на базисных векторах прямой ОЦК-решетки. Длину ребра куба принять равной $a = 10 \text{ \AA}$.

Решение. Три базисных вектора прямой ОЦК-решетки определяются согласно выражениям:

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(-\vec{a}_x + \vec{a}_y + \vec{a}_z); \vec{a}_2 = \frac{1}{2}(\vec{a}_x - \vec{a}_y + \vec{a}_z); \vec{a}_3 = \frac{1}{2}(\vec{a}_x + \vec{a}_y - \vec{a}_z),$$

где $\vec{a}_x = a\vec{i}$; $\vec{a}_y = a\vec{j}$; $\vec{a}_z = a\vec{k}$.

Базисные векторы обратной ГЦК-решетки, соответствующей прямой ОЦК-решетке, находятся по формулам

$$\vec{b}_1 = \frac{[\vec{a}_2, \vec{a}_3]}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3])}; \quad \vec{b}_2 = \frac{[\vec{a}_3, \vec{a}_1]}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3])}; \quad \vec{b}_3 = \frac{[\vec{a}_1, \vec{a}_2]}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3])}.$$

Объем обратной ГЦК-решетки, построенной на векторах $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, имеет вид

$$V_{об} = (2\pi)^3 (\vec{b}_1[\vec{b}_2, \vec{b}_3]) = \frac{(2\pi)^3}{V_{пр}} = \frac{(2\pi)^3}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3])}.$$

Объем прямой ОЦК-решетки, построенной на базисных векторах

$$\vec{a}_1 = \{a_{1x}; a_{1y}; a_{1z}\} = \left\{ -\frac{a}{2}; \frac{a}{2}; \frac{a}{2} \right\};$$

$$\vec{a}_2 = \{a_{2x}; a_{2y}; a_{2z}\} = \left\{ \frac{a}{2}; -\frac{a}{2}; \frac{a}{2} \right\};$$

$$\vec{a}_3 = \{a_{3x}; a_{3y}; a_{3z}\} = \left\{ \frac{a}{2}; \frac{a}{2}; -\frac{a}{2} \right\},$$

очевидно равен определителю 3-го порядка и может быть записан в следующем виде:

$$V_{пр} = (\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3]) = \begin{vmatrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \end{vmatrix} = \frac{1}{2} a^3.$$

В таком случае объем обратной решетки, построенной на базисных векторах $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, находится как

$$V_{об} = \frac{(2\pi)^3}{V_{пр}} = \frac{16\pi^3}{a^3} = 0,5 \text{ \AA}^{-3}.$$

Задача 1.4. Определить индексы Миллера плоскости, отсекающей на осях прямоугольной декартовой системы координат отрезки, являющиеся решением системы алгебраических уравнений

$$\begin{cases} 2ab = 3c \\ 3ac = 8b \\ bc = 6a \end{cases}$$

Решение. Решением данной системы уравнений являются следующие комбинации целых чисел:

- I) $a = 2; b = 3; c = 4;$
 II) $a = -2; b = -3; c = 4;$
 III) $a = 2; b = -3; c = -4;$
 IV) $a = -2; b = 3; c = -4.$

Случай I. Здесь $\frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c} = \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4}$, а общий знаменатель $D = 12$.

В таком случае индексы Миллера равны $h = \frac{D}{a} = 6; k = \frac{D}{b} = 4; l = \frac{D}{c} = 3$. Следовательно, секущая плоскость $(h k l) = (643)$.

Случай II. Здесь $a = -2; b = -3; c = 4$. Общий знаменатель $D = 12$ для дробей $\frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c} = -\frac{1}{2} : \left(-\frac{1}{3}\right) : \frac{1}{4}$.

Индексы Миллера есть $h = \frac{D}{a} = -6; k = \frac{D}{b} = -4; l = \frac{D}{c} = 3$, а плоскость, отсекающая соответствующие отрезки на осях координат, — $(h k l) = (\bar{6} \bar{4} 3)$.

Аналогично для случая III $a = 2; b = -3; c = -4$, секущая плоскость имеет индексы Миллера $(h k l) = (6 \bar{4} \bar{3})$.

В случае IV $a = -2; b = 3; c = -4$, секущая плоскость имеет следующие индексы Миллера: $(h k l) = (\bar{6} 4 \bar{3})$.

Глава 2

Элементы физической статистики

2.1. Способы описания состояний макроскопической системы

С атомно-молекулярной точки зрения твердое тело или его часть, рассматриваемая в виде подсистемы, состоит из огромного числа отдельных элементов. Состояние твердого тела как целого в пространстве и времени коренным образом отличается от состояний его отдельных элементов (атомов, ионов, молекул). Системе из большого числа частиц свойственны свои закономерности изменения состояний. Существует два подхода в изучении этих закономерностей — термодинамический и статистический.

При *термодинамическом подходе* твердое тело рассматривают как единую макросистему, не принимая во внимание те частицы, из которых оно состоит. Термодинамические макросистемы бывают изолированными и неизолированными. *Изолированная система* не взаимодействует с окружающей средой, называемой термостатом, с точки зрения пространственно-временных изменений своих состояний. В противоположность этому, *неизолированная система* при изменении своих состояний может взаимодействовать с окружающей средой, в частности, обмениваться с ней теплотой и работой.

Введем несколько определений, используемых при термодинамическом описании больших коллективов частиц.

Термодинамическое состояние макросистемы — это совокупность одновременно задаваемых величин, называемых *термодинамическими параметрами*. Важнейшими из них являются температура T , давление P и объем V . Изменение хотя бы одного параметра приводит к изменению состояния макросистемы как целого и носит название *термодинамического процесса*.

Термодинамическое состояние системы, в котором все ее параметры имеют определенные значения и в котором она может находиться сколь угодно долго, называется *равновесным*. Все состояния макросистемы, отличающиеся от состояния равновесия, называются *неравновесными*.

Одним из важнейших параметров, характеризующих состояние макросистемы, является его энергия.

Совокупность всех видов энергии, заключенной в изолированной системе, называют *внутренней энергией* E системы без учета ее движения как целого и положения во внешнем поле сил. Она складывается из энергии хаотического движения частиц, потенциальной энергии их взаимодействия, и энергии вращений, колебаний частиц и т. д.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Это означает, что каждому термодинамическому состоянию отвечает одно и только одно определенное значение энергии независимо от того, каким образом или способом система оказалась в этом состоянии.

В результате взаимодействия с окружающей средой термодинамическая система может получать или отдавать некоторое количество теплоты δQ , может совершать работу или над ней будет совершаться работа δA . Во всех случаях смены термодинамических состояний бесконечно малое изменение внутренней энергии системы не зависит от способа его получения. Оно является полным дифференциалом и равно разности между бесконечно малым количеством теплоты δQ , получаемым системой извне от внешних источников, и бесконечно малой работой δA , совершаемой системой против внешних сил

$$dE = \delta Q - \delta A.$$

В отличие от внутренней энергии, бесконечно малая работа δA и бесконечно малое количество теплоты dQ зависят не только от начального и конечного состояний системы, но и от пути, по которому происходят изменения состояния системы. Поскольку $\delta A = PdV$, где dV бесконечно малое изменение объема системы, то

$$dE = \delta Q - PdV. \quad (2.1)$$

При термодинамическом описании процессов, происходящих в замкнутых системах, большое значение имеет их обратимость или необратимость.

Если в результате последовательных изменений состояний термодинамически равновесная система возвращается в исходное положение без каких-либо изменений в окружающей среде, то термодинамический процесс, приводящий к этому возвращению, называется *обратимым*. В противном случае процесс *необратим*.

Большинство процессов, происходящих в реальных термодинамических системах, необратимы. В соответствии со вторым началом термодинамики количество теплоты dQ , получаемое системой в обратимом процессе, вызывает следующее изменение энтропии:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.2)$$

где T — температура, при которой система получает тепло.

Из выражений (2.1) и (2.2) следует, что изменение внутренней энергии системы имеет вид

$$dE = TdS - PdV,$$

т. е. энергия системы может меняться за счет совершения работы и обмена теплом [6]. Кроме того, энергия системы может меняться и при изменении числа частиц N в ней, поскольку каждая уходящая или приходящая частица несет с собой определенную энергию. Поэтому общий баланс изменения внутренней энергии термодинамической системы равен

$$dE = TdS - PdV + \mu dN,$$

где μ — химический потенциал, связанный с переменностью числа частиц N , составляющих систему.

Для изолированной системы постоянного объема, которая не получает извне и не отдает свою тепловую энергию, т. е. при

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ и } dV = 0, \text{ имеем}$$

$$dE = \mu dN, \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{VS}.$$

Таким образом, химический потенциал системы одинаковых частиц представляет собой изменение энергии изолированной системы постоянного объема, вызванное изменением в ней числа частиц на единицу.

Рассмотрим условие равновесия системы, суммарное число частиц которой остается неизменным, но частицы могут переходить от одного тела системы к другому. Пример подобного случая — два металлических проводника, приведенных в контакт и находящихся при постоянных температуре и давлении.

Пусть μ_1, μ_2 — химические потенциалы электронного газа в металлах 1 и 2 соответственно. Если из металла 1 переходит в металл 2 dN электронов, то это приводит к уменьшению металла 1 на $dE_1 = \mu_1 dN$ и одновременно увеличению энергии металла 2 на $dE_2 = \mu_2 dN$. Условие равновесия системы требует выполнения равенства

$$dE_1 = dE_2,$$

т. е. $\mu_1 dN = \mu_2 dN$ или $\mu_1 = \mu_2$.

Это условие справедливо для случаев термодинамического равновесия любых фаз и для каждого компонента из контактирующих фаз в отдельности.

При *статистическом подходе* к описанию системы, состоящей из множества частиц, значения координат и импульсов каждой частицы не играют роли, ибо свойства системы, находящейся в равновесии, описываются небольшим числом макропараметров: T, P , и т. д. (хотя координаты и импульсы каждой частицы постоянно меняются).

Основной особенностью статистических закономерностей является их *вероятностный характер*. Закономерности позволяют предсказать лишь вероятность наступления того или иного события или реализации того или иного результата.

Расчет показывает, что для системы, состоящей из N одинаковых частиц, относительное отклонение наблюдаемой физической величины M от ее среднего значения $\langle M \rangle$ обратно пропорционально \sqrt{N} , т. е. $\frac{\Delta M}{\langle M \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$.

С ростом числа частиц ($N \rightarrow \infty$) величина $\Delta M / \langle M \rangle$ стремится к нулю (здесь $\Delta M \equiv M - \langle M \rangle$). При достаточно больших N имеем $M \approx \langle M \rangle$.

Так, в 1 м^3 воздуха при нормальных условиях содержится в среднем $\langle N \rangle = 2,7 \cdot 10^{25}$ молекул. Относительное отклонение от

этого числа в процентах составляет в среднем $100/\sqrt{N} \sim 2 \cdot 10^{-11} \%$. Однако отклонения от средних значений имеют место. Их называют флуктуациями физических величин.

2.2. Числа состояний для микрочастиц. Классическая и квантовая статистики, их особенности и условия применимости

В классической механике состояние частицы определяется заданием трех координат (x, y, z) и трех компонент импульса (p_x, p_y, p_z) . В шестимерном фазовом пространстве точка (x, y, z, p_x, p_y, p_z) является фазовой точкой. Величина

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_V \Delta\Gamma_p = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

есть элемент объема фазового пространства; $\Delta\Gamma_V = dx dy dz$ — элемент объема пространства координат; $\Delta\Gamma_p = dp_x dp_y dp_z$ — элемент объема пространства импульсов.

Для системы невзаимодействующих частиц при отсутствии внешнего поля $\Delta\Gamma_V = V$ — это объем, в котором может находиться частица. Тогда в фазовом координатно-импульсном пространстве Гильберта $\Delta\Gamma = V\Delta\Gamma_p$. Частицы, находящиеся в подобном пространстве, называют *свободными*, их можно различать по значениям координат и импульсов.

Иначе обстоит дело с делением фазового пространства на элементы объема в том случае, если частица обладает квантовыми (волновыми) свойствами. Наличие волновых свойств у частицы исключает, согласно принципу неопределенности, возможность различать два фазовых состояния (x, y, z, p_x, p_y, p_z) и $(x + dx, y + dy, z + dz, p_x + dp_x, p_y + dp_y, p_z + dp_z)$, если $dx dy dz dp_x dp_y dp_z < (2\pi\hbar)^3$, где \hbar — постоянная Планка.

Поскольку это произведение представляет собой элемент объема шестимерного фазового пространства, то различные квантовые состояния микрочастицы возможны тогда и только тогда, когда этот объем не меньше $(2\pi\hbar)^3$. Поэтому в квантовой статистике за элементарную ячейку шестимерного фазового пространства принимается объем

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_V \Delta\Gamma_p = (2\pi\hbar)^3$$

в отличие от произвольного классического. При этом элемент трехмерного фазового пространства импульсов определяется выражением

$$\Delta\Gamma_p = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V}.$$

Процесс деления фазового пространства на ячейки величины $(2\pi\hbar)^3$ называется *квантованием* фазового пространства.

Плотность состояний фазового пространства. Определим число состояний, которыми обладает квантовая микрочастица в интервале энергий от E до $E + dE$. Проведем в пространстве импульсов 2 сферы радиусами p и $p + dp$ (рис. 2.1). Между этими сферами находится шаровой слой объемом $4\pi p^2 dp$. Число элементарных фазовых ячеек в этом шаровом слое равно

$$\frac{4\pi p^2 dp}{\Delta\Gamma_p} = \frac{4\pi V p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

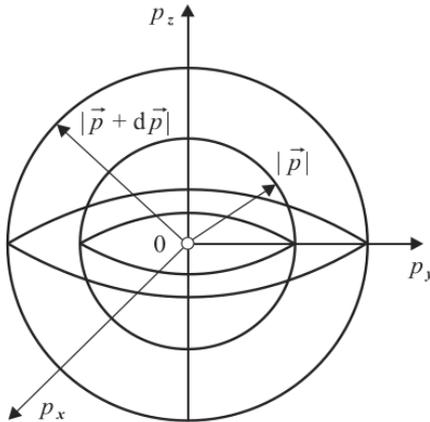


Рис. 2.1. Шаровой слой в трехмерном пространстве импульсов микрочастицы

Каждой элементарной ячейке фазового координатно-импульсного пространства отвечает одно квантовое состояние, поэтому их полное число в интервале шириной dp , находящемся между p и $p + dp$, равно

$$g(p)dp = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp,$$

где $g(p)$ — функция плотности квантовых состояний.

Для свободных микрочастиц имеем $E = \frac{p^2}{2m}$ (m — масса частицы) и, следовательно, $dE = \frac{p dp}{m}$. Откуда для числа квантовых состояний в интервале энергий dE получим выражение

$$g(E)dE = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E} dE.$$

Таким образом, функция плотности квантовых состояний, характеризующихся значением энергии E , будет иметь вид (рис. 2.2)

$$g(E) = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (2.3)$$

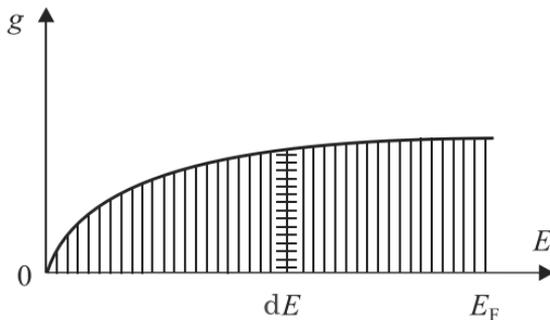


Рис. 2.2. Зависимость плотности числа квантовых состояний от энергии свободной микрочастицы

Иначе говоря, функция $g(E)$ представляет собой **число квантовых состояний микрочастиц**, приходящееся на единичный интервал энергии [6]. В случае электронов каждой фазовой ячейке отвечает не одно, а два квантовых состояния, отличающихся друг от друга поляризацией (ориентацией) спина. Поэтому числа квантовых состояний следует удвоить и вместо выражения (2.3) записать следующее:

$$g(E) = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (2.4)$$

Поведение микрочастиц в фазовом координатно-импульсном пространстве зависит прежде всего от свойств той системы, в которой эти частицы находятся. В физических макросистемах, где квантовая природа микрообъектов не проявляет себя, т. е. одинаковые атомы и молекулы можно различать по координатам и импульсам, их поведение описывается *классической статистикой* Максвелла–Больцмана. В тех же системах, где проявляется квантовая природа микрообъектов, т. е. имеются дискретные спектры физических величин, неопределенность в значениях координат и импульсов из-за соотношения Гейзенберга и принципа тождественности частиц, статистика также является квантовой.

По характеру поведения все квантовые микрочастицы можно разделить на две группы: фермионы и бозоны. К *фермионам* относятся электроны, протоны, нейтроны и другие частицы с полуцелым спином $\frac{1}{2}; \frac{1}{3}; \dots$. К *бозонам* относятся фотоны, мезоны и другие частицы, обладающие целочисленным спином $0; 1; \dots$.

По характеру поведения фермионы проявляют ярко выраженное стремление к «уединению». Если данное квантовое состояние уже занято фермионом, то никакой другой фермион данного типа уже не может находиться в этом состоянии. В этом заключается *принцип Паули*, которому подчинены все фермионы.

Напротив, бозоны обладают стремлением к «объединению». Они могут неограниченно заселять одно и то же квантовое состояние, причем делают это тем чаще, чем их больше в данном состоянии. Поэтому существуют разные квантовые статистики. Для фермионов это статистика Ферми–Дирака, для бозонов статистика Бозе–Эйнштейна.

Для того чтобы задать состояние системы, необходимо знать распределение ее термодинамических параметров, например энергии. Число частиц N с энергией $E = N(E)dE$ определяет число частиц в интервале от E до $E + dE$. Его можно представить в виде произведения числа состояний $g(E)dE$, приходящихся на интервал энергий dE , на вероятность заполнения этих состояний частицами $f(E)$:

$$N(E)dE = g(E)f(E)dE.$$

Функцию $f(E)$ называют *функцией распределения*. Таким образом, задача отыскания величины $N(E)$ сводится к отысканию

функции $g(E)$, описывающей распределение состояний по энергиям, и функции $f(E)$, определяющей вероятность заполнения этих состояний микрочастицами.

2.3. Невырожденные и вырожденные системы частиц. Критерий невырожденного идеального газа

Невырожденные и вырожденные системы частиц. Рассмотрим влияние бозонов и фермионов на коллективные явления в системе частиц.

Мерой влияния является число квантовых состояний G , по которым распределяется заданное число частиц N . Так, если выполняется условие

$$N/G \ll 1, \quad (2.5)$$

то число вакантных состояний много больше числа микрочастиц. В таких условиях специфика фермионов или бозонов проявляться не может, поскольку вероятность их встречи очень мала. Поэтому коллективные явления в системе не будут зависеть от специфики микрочастиц, из которых она состоит. Подобные системы называются *невырожденными*, а условие (2.5) соответственно условием невырожденности [6].

Если же число состояний G , в которых могут находиться все микрообъекты, оказывается одного порядка с числом частиц N :

$$N/G \sim 1,$$

то вопрос о том, как заселять состояния — поодиночке или коллективно, становится актуальным. В этих условиях специфика микрочастицы проявляет себя в полной мере, оказывая влияние на свойства системы в целом. Подобные системы называются *вырожденными*.

Вырожденные системы могут образовывать только квантовые объекты, поскольку лишь у квантовых объектов параметры состояния меняются дискретно и число возможных состояний G бывает конечным.

У классических микрообъектов параметры состояния могут меняться непрерывно, число состояний G бесконечно, вследствие чего такие объекты образуют невырожденные системы. Подобные

системы могут образовывать и квантовые микрообъекты, если условие (2.5) для них выполняется.

Все невырожденные системы описываются классической статистикой Максвелла–Больцмана, а вырожденные подчиняются либо статистике Ферми–Дирака (фермионы), либо статистике Бозе–Эйнштейна (бозоны).

Критерий невырожденного идеального газа. Интегрируя функцию распределения плотности квантовых состояний по энергиям (2.4), получим число состояний

$$G = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} E^{3/2}.$$

Для одноатомного идеального газа, согласно классической физике, средняя кинетическая энергия одной микрочастицы равна $E = \frac{3}{2} k_B T$, откуда для числа состояний имеем

$$G = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{3mk_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Из условия $N/G \ll 1$ с учетом того, что число частиц в единице объема $n = N/V$, получим соотношение, при котором данный газ может считаться невырожденным и подчиняется классической статистике Максвелла–Больцмана

$$n \ll \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{3mk_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

В качестве примера рассмотрим азот при нормальных условиях. В этом случае имеем следующие значения параметров: $n = 10^{26} \text{ м}^{-3}$; $m = 4,5 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$; $k_B T \cong 4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$, при которых

$$N/G \sim 10^{-8} \ll 1. \quad (2.6)$$

т. е. условие невырожденности (2.5) выполнено.

Рассмотрим теперь электронный газ в металлах, когда $n = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$; $m = 9 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$. При таких n и m условие (2.5) будет выполняться лишь при температурах $T > 10^5 \text{ К}$. Поэтому в обыч-

ных условиях электронный газ в металлах является вырожденным и подчиняется статистике Ферми–Дирака [6].

Для полупроводников, у которых концентрация электронов меньше, чем у металлов, критерий (2.6) при нормальных условиях выполняется. Поэтому электроны в полупроводниках подчиняются классической статистике Максвелла–Больцмана.

2.4. Функции распределения вырожденных газов фермионов и бозонов

Функция распределения для вырожденного газа фермионов была получена Э. Ферми и П. Дираком:

$$f_F(E) = \left(e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}. \quad (2.7)$$

Здесь μ — химический потенциал вырожденного газа фермионов, который называется *уровнем Ферми*.

Из формулы (2.7) видно, что при $E = \mu$ функция распределения равна $f_F = 1/2$ при любой отличной от абсолютного нуля температуре. Со статистической точки зрения уровень Ферми — это энергетический уровень, вероятность занятия которого при всех температурах, отличных от абсолютного нуля, равна $1/2$. Функция (2.7) называется *распределением Ферми–Дирака*.

Распределение электронов в металле при абсолютном нуле. С квантовой точки зрения металл для свободных электронов является потенциальной ямой, выход из которой требует затраты энергии в виде работы по преодолению сил связи, удерживающих электроны в металле.

На рис 2.3 представлена схема энергетических уровней электронов, связанных с такой потенциальной ямой [6]. Горизонтальными линиями показаны энергетические уровни, которые могут занимать электроны.

Согласно принципу Паули на каждом уровне энергии могут находиться 2 электрона с противоположной ориентацией спинов. Если электронный газ содержит N электронов и все энергетичес-

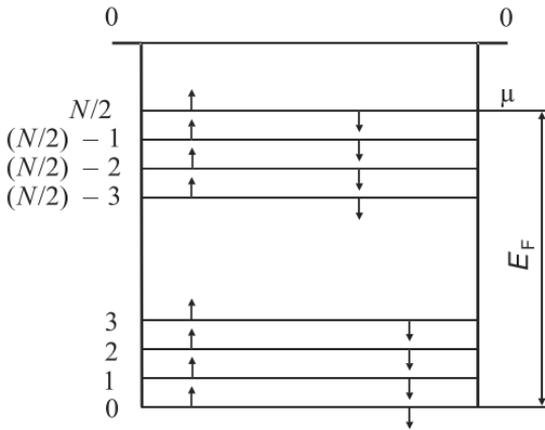


Рис. 2.3. Схема расположения и число энергетических уровней электронов в потенциальной яме с обозначением ее нулевого уровня и уровня Ферми μ

кие уровни заполнены, то последним занятым уровнем окажется уровень с номером $N/2$. Этот уровень с максимально возможной энергией называется *уровнем Ферми* вырожденного электронного газа, или газа Ферми. Он соответствует максимальной кинетической энергии E_F , которой может обладать электрон в металле при абсолютном нуле. Эта энергия называется *энергией Ферми*.

На рис. 2.3 стрелками показаны ориентации электронных спинов на каждом энергетическом уровне. Из формулы (2.7) следует, что при абсолютном нуле все квантовые состояния с энергией $E < E_F$ заняты электронами, а состояния с энергией $E > E_F$ свободны.

Иначе говоря, при $T = 0$ К вероятность заполнения электроном квантового состояния с энергией $E < E_F$ равна 1, а вероятность занятия квантового состояния с энергией $E > E_F$ равна нулю. Этот результат возможен, если считать, что $\mu = E_F$, тогда функция Ферми–Дирака примет вид (рис. 2.4)

$$f_F(E) = \left(e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right)^{-1} .$$

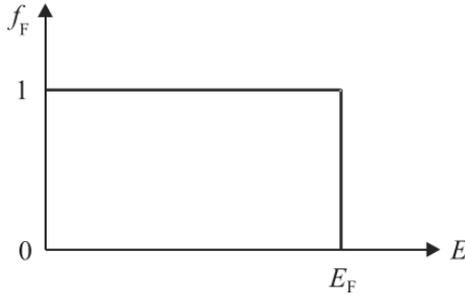


Рис. 2.4. Функция распределения Ферми–Дирака при абсолютном нуле температуры

Умножая значение $f_F(E) = 1$ при $E < E_F$ на число квантовых состояний $g(E)dE$, получим полную статистическую функцию распределения Ферми–Дирака при абсолютном нуле

$$N(E)dE = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E} dE. \quad (2.8)$$

Интегрируя выражение (2.8) в пределах от 0 до E_F , имеем для энергии Ферми следующий результат:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (2.9)$$

где $n = N/V$.

Формула (2.9) дает возможность оценить среднее значение энергии электронов проводимости в металле при абсолютном нуле температуры ($T = 0$ К):

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{E_F} EN(E) dE = \frac{3}{5} E_F.$$

Зная значения E_F и $\langle E \rangle$, можно определить максимальную и среднюю квадратичную скорости движения электронов в металле при абсолютном нуле температуры

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}; \quad v_c = \sqrt{\frac{2\langle E \rangle}{m}}.$$

Используя соотношение $T_F = E_F/k_B$, введем понятие температуры Ферми, при которой электронный газ имеет энергию теплового движения $k_B T_F$, равную энергии Ферми E_F .

В табл. 2.1 приведены значения энергии Ферми, средней энергии электронного газа, максимальной и среднеквадратичной скорости движения электронов, а также температуры Ферми при абсолютном нуле для некоторых металлов [6]. Видно, что ни один металл при температуре T_F не может существовать в конденсированном состоянии. Высокие значения T_F и энергии Ферми E_F имеют чисто квантовую природу и возникают из-за специфических свойств электронного газа фермионов.

Таблица 2.1

Значения энергии Ферми E_F , средней энергии электронного газа $\langle E \rangle$, максимальной v_F и среднеквадратичной v_c скорости движения электронов, а также температуры Ферми T_F для некоторых металлов при абсолютном нуле температуры

Металл	E_F , эВ	$\langle E \rangle$, эВ	$v_F \cdot 10^{-6}$, м/с	$v_c \cdot 10^{-6}$, м/с	$T_F \cdot 10^{-4}$, К
Li	4,72	2,8	1,3	1,0	5,5
Na	3,12	1,9	1,1	0,85	3,7
Cu	7,1	4,3	1,6	1,25	8,2
Ag	5,5	3,3	1,4	1,1	6,4

Влияние температуры на распределение Ферми–Дирака.

С повышением температуры электроны испытывают тепловое возбуждение и переходят на более высокие энергетические уровни.

Однако в интервале температур, в котором энергия теплового движения значительно ниже энергии Ферми, т. е. $k_B T \ll E_F$, тепловое возбуждение могут испытывать лишь электроны, находящиеся в пределах узкой полосы шириной $k_B T$, непосредственно расположенной вблизи значения E_F . Тем не менее в результате теплового возбуждения они переходят на энергетические уровни с энергией, большей E_F , способствуя тем самым установлению нового распределения по состояниям.

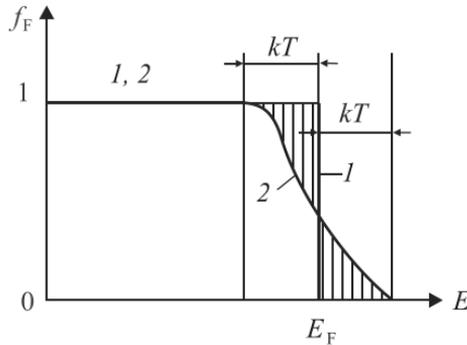


Рис. 2.5. Распределение электронов в зависимости от энергии при температуре $T = 0$ (прямая 1) и при конечной, не равной нулю температуре (кривая 2)

На рис. 2.5 показаны функции распределения электронов по состояниям при $T = 0$ К (кривая 1) и при $T > 0$ К (кривая 2). Из рисунка видно, что повышение температуры вызывает размытие распределения на глубину $\sim k_B T$ и появление «хвоста» распределения, расположенного правее уровня Ферми E_F . Чем выше температура, тем более существенно изменению подвергается функция распределения $f_F(E)$. На рис. 2.5 заштрихованные площади пропорциональны числу электронов, покидающих состояния с энергией $E < E_F$ и переходящих на энергетические уровни, расположенные выше E_F . По величине эти площади равны, поскольку соответствуют одному и тому же числу электронов, подвергнутых тепловому воздействию.

Произведем оценку их числа, полагая, что уровни расположены друг от друга на одинаковом расстоянии $\Delta\varepsilon = E_F/(N/2)$ и термическому возбуждению подвержены лишь электроны полосы $k_B T$ непосредственно у уровня Ферми E_F . В результате получим, что в этой полосе находится $k_B T/\Delta\varepsilon = k_B TN/(2E_F)$ уровней, на которых размещено $k_B TN/E_F$ электронов проводимости.

Если допустить, что за уровень Ферми переходит не более половины этих электронов, получим следующую оценку для числа электронов, имеющих энергию, большую E_F :

$$\Delta N \sim \frac{k_B TN}{2E_F}.$$

Так, при температуре $T = 300$ К и энергии Ферми $E_F \sim 3$ эВ получим долю ΔN возбужденных тепловым полем электронов от их общего числа $\Delta N/N \sim 0,44\%$; а при температуре $T = 1000$ К — соответственно $\Delta N/N \sim 2,2\%$.

Таким образом, оказывается, что во всем диапазоне температур, вплоть до температур плавления, электронный газ в металлах является вырожденным, а его распределение по энергетическим уровням мало отличается от распределения при абсолютном нуле температуры.

В отличие от фермионов, подчиняющихся принципу Паули, бозоны могут занимать как свободные состояния, так и состояния, уже занятые другими бозонами, причем тем «охотнее», чем больше плотность этих занятых состояний.

Функция распределения бозонов по состояниям, характеризуемым значением энергии E , имеет следующий вид

$$f_B(E) = \left(e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} \quad (2.10)$$

и называется *распределением Бозе–Эйнштейна*.

Применим эту функцию к описанию свойств фотонного газа. Пусть полость абсолютно черного тела, находящегося при температуре T , заполнена равновесным тепловым излучением. Подобное излучение можно рассматривать как совокупность огромного числа фотонов, образующих фотонный газ. Фотоны имеют спин $s = 1$ и описываются статистикой Бозе–Эйнштейна. По сравнению с другими бозонами, например α -частицами, фотоны обладают рядом особенностей, которые определяют вид их функции распределения.

- Масса покоя фотона равна нулю.
- Все фотоны движутся со скоростью света c . Их энергия E и импульс p определяются выражениями

$$E = \hbar\omega, \quad p = \frac{\hbar\omega}{c},$$

где ω — частота фотона.

- Фотоны не сталкиваются между собой, поэтому равновесное распределение в фотонном газе устанавливается лишь в присутствии тела, способного поглощать и излучать фотоны. Например, таким телом служат стенки полости, в которой содержится фотонный газ. В процессе поглощения и излучения фотонов частота может изменяться.
- Фотоны могут рождаться (при излучении) и уничтожаться (при поглощении) в любых количествах. Поэтому число фотонов в фотонном газе не является строго фиксированным и зависит от состояния газа.

При данном значении объема V и температуры T фотонный газ содержит такое число фотонов в равновесном состоянии, которое обеспечивает минимум энергии фотонного газа. Это позволяет выразить условие равновесия фотонного газа в виде следующего равенства:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T, V} = 0. \quad (2.11)$$

Поскольку, с другой стороны, $(\partial E / \partial N)_{T, V} = \mu$, то из условия (2.11) следует, что химический потенциал равновесного газа фотонов равен нулю: $\mu = 0$. Поэтому равновесный фотонный газ всегда вырожден и подчиняется статистике Бозе–Эйнштейна. Полагая, что $\mu = 0$ в выражении (2.10), получим функцию распределения фотонного газа в виде

$$f_B(E) = \left(e^{\frac{E}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} = \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}.$$

Эта функция определяет среднее число фотонов с энергией $\hbar\omega$, находящихся в равновесии при температуре T . Используя эту формулу, можно записать закон распределения энергии в спектре абсолютно черного тела через спектральную плотность излучения $\rho(\omega)$:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{V} \frac{dE(\omega)}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \left[e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right]^{-1}.$$

2.5. Снятие вырождения. Невырожденный электронный газ

При выполнении условия $N/G \ll 1$ любой газ, в том числе и электронный, становится невырожденным. Это происходит, если средняя плотность заполнения квантовых состояний частицами значительно меньше единицы. Поскольку функция $f(E)$ выражает среднюю плотность заполнения квантовых состояний, то условие *снятия вырождения* для квантового газа можно записать в виде $f(E) \ll 1$. Применительно к функции Ферми–Дирака это означает, что

$$e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} \gg 1. \quad (2.12)$$

Данное неравенство выполняется для всех квантовых состояний, в том числе и для состояния с энергией $E = 0$, когда условие снятия вырождения можно записать в виде $e^{\frac{-\mu}{k_B T}} \gg 1$. Отсюда следует, что для невырожденного электронного газа должно выполняться условие

$$-\mu \gg k_B T.$$

Следовательно, у невырожденного электронного газа химический потенциал есть отрицательная величина, по абсолютному значению много большая $k_B T$. При выполнении условия (2.12) получаем следующее выражение для *функции распределения невырожденного электронного газа*

$$f(E) = e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-\frac{E}{k_B T}},$$

которая эквивалентна функции распределения Максвелла–Больцмана. При этом величина $f(E)dE$ выражает вероятность заполнения частицами всех состояний, заключенных в интервале от E до $E + dE$. В металлах, где концентрация свободных электронов велика ($n \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$), электронный газ всегда находится в вырожденном состоянии. Невырожденный электронный газ существует в собственных, т. е. химически чистых полупроводниках, где концентрация электронов существенно меньше ($n \sim 10^{16} - 10^{17} \text{ м}^{-3}$).

При сравнении физических параметров для невырожденного и вырожденного электронных газов оказывается, что:

- у невырожденного газа средняя кинетическая энергия $\langle E \rangle$ и давление P частиц при $T = 0$ К равны нулю, а при конечной температуре $\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$, $P = \frac{Nk_B T}{V}$;
- у вырожденного газа средняя кинетическая энергия и давление от температуры не зависят $\langle E \rangle = \frac{3}{5} E_F$, $P = \frac{2}{5} nE_F$.

2.6. Правила статистического усреднения

Для определения термодинамического состояния системы одинаковых частиц необходимо знать термодинамические параметры, которые выражаются через усредненные значения различных характеристик отдельных частиц этой системы.

Рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц, каждая из которых может принимать дискретный ряд значений энергии E_1, E_2, \dots, E_m , $m = 1, 2, \dots$. Выберем произвольно момент времени и мысленно зафиксируем энергии всех частиц, которые они имеют в этот момент. В результате получим набор чисел $N(E_i)$, каждое из которых определяет число частиц, имеющих энергию E_i .

Чтобы определить среднюю энергию $\langle E \rangle$, сложим энергии всех частиц и поделим полученную сумму на их число. Полное количество частиц определяется как $N = \sum_{i=1}^m N(E_i)$, их суммарная энергия равна $\sum_{i=1}^m N(E_i) E_i$, поэтому искомую среднюю энергию всех частиц можно найти как

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{i=1}^m E_i N(E_i)}{\sum_{i=1}^m N(E_i)}.$$

Если энергия частицы принимает непрерывный ряд значений, то рассматривают их количество с энергией, заключенной в интер-

вале от E до $E + dE$. Тогда *среднее значение энергии частицы* будет определяться по формуле

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{\infty} EN(E)dE}{\int_0^{\infty} N(E)dE}. \quad (2.13)$$

Подобное усреднение можно провести для любой физической величины M , являющейся функцией координат и импульсов

$$\langle M \rangle = \frac{\int_0^{\infty} MN(M)dM}{\int_0^{\infty} N(M)dM}.$$

Например, среднее значение энергии частицы идеального невырожденного газа с функцией статистического распределения

$$N(E)dE = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{3/2} e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-\frac{E}{k_B T}} \sqrt{E} dE$$

можно вычислить по формуле (2.13). В результате получим $\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$.

Используя в случае идеального невырожденного газа выражение для функции распределения Максвелла–Больцмана по скоростям

$$N(v)dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv,$$

получим следующие результаты вычислений для средней и среднеквадратичной скоростей:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}; \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}.$$

Задачи

Задача 2.1. Получить спектральную плотность равновесного газа фотонов (формулу Планка для равновесного черного излучения), используя метод квантования фазового пространства импульсов.

Решение. Фазовый объем в пространстве импульсов

$$V_{\phi} = \frac{4}{3} \pi p_{\phi}^3,$$

где p_{ϕ} — импульс фотона.

Отсюда $dV_{\phi} = 4\pi p_{\phi}^2 dp_{\phi}$. Для фотонов имеем $p_{\phi} = \frac{\hbar\omega}{c}$, следовательно, $dp_{\phi} = \frac{\hbar}{c} d\omega$, $dV_{\phi} = 4\pi \frac{\hbar^3}{c^3} \omega^2 d\omega$. Объем элементарной ячейки в фазовом пространстве Гильберта равен $(2\pi\hbar)^3$. Число квантовых состояний фотонов в произвольном пространстве координат V и в пространстве импульсов dV_{ϕ} можно найти как

$$\frac{V dV_{\phi}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V 4\pi \hbar^3 \omega^2 d\omega}{c^3 (2\pi\hbar)^3}.$$

С учетом поляризации спина имеем полное число квантовых состояний в фазовом координатно-импульсном пространстве фотонов VdV_{ϕ}

$$g(\omega)d\omega = \frac{8\pi V \hbar^3 \omega^2 d\omega}{c^3 (2\pi\hbar)^3} = \frac{V \omega^2 d\omega}{c^3 \pi^2}.$$

Вероятность заполнения одного квантового состояния фотоном есть функция Бозе–Эйнштейна

$$f_B(\omega) = \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}.$$

Поэтому число фотонов в объеме V с частотами от ω до $\omega + d\omega$ равно

$$N(\omega)d\omega = g(\omega)f_B(\omega)d\omega = \frac{V \omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)}.$$

Полную энергию равновесного газа фотонов в объеме V в частотном интервале от ω до $\omega + d\omega$ можно найти как

$$dE(\omega) = \hbar\omega g(\omega) f_B(\omega) d\omega = \frac{V\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)}.$$

Спектральная плотность излучения равновесного газа фотонов находится по формуле $dE(\omega) = V\rho(\omega)d\omega$, поэтому окончательно имеем следующее выражение для спектральной плотности равновесного черного излучения:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{V} \frac{dE(\omega)}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)},$$

называемое формулой Планка.

Задача 2.2. Рассматривая электронный газ при абсолютном нуле температуры как полностью вырожденный газ Ферми, оценить число столкновений электронов в единицу времени с единицей площади $S = 1 \text{ м}^2$ стенки сосуда, если плотность электронного газа равна $n = N/V = 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

Решение. В координатно-импульсном фазовом пространстве Гильберта число вырожденных электронов в объеме V с импульсами, заключенными в интервале от \vec{p} до $\vec{p} + d\vec{p}$, с учетом поляризации $g = 2s + 1 = 2$ равно

$$dN(\vec{p}) = \frac{gVd\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{gVdp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Введем сферическую систему координат, в которой полярный угол Θ отсчитывается от нормали к стенке сосуда и изменяется от 0 до $\pi/2$, а азимутальный угол φ — от 0 до 2π . Тогда

$$dp_x dp_y dp_z = p^2 dp \sin \Theta d\Theta d\varphi.$$

Соответственно число электронов в объеме V с импульсами от \vec{p} до $\vec{p} + d\vec{p}$ будет равным

$$dN(\vec{p}) = dN(p, \Theta, \varphi) = \frac{gVp^2 \sin \Theta d\Theta d\varphi dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

В единицу времени стенки сосуда площадью S достигнут все электроны, находящиеся внутри цилиндра с основанием S и высотой $v \cos \Theta$, где $v = p/m$ — скорость электронов в сосуде с импульсом p и массой электрона m . Число электронов с импульсами от \vec{p} до $\vec{p} + d\vec{p}$, ударяющихся о стенку, найдем как

$$d\nu = d\tilde{N}(p, \Theta, \varphi) = \frac{Sgp^3 \cos \Theta \sin \Theta d\Theta d\varphi dp}{(2\pi\hbar)^3 m}.$$

Интегрируя по dp от 0 до p_F по $d\Theta$ от 0 до $\pi/2$ и по $d\varphi$ от 0 до 2π , получим общее число ударов о стенку сосуда площади S в единицу времени:

$$\nu = \int d\nu = \frac{Sg}{(2\pi\hbar)^3 m} \int_0^{p_F} p^3 dp \int_0^{\pi/2} \cos \Theta \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

Значение импульса p_F определяется из выражения для энергии Ферми

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} \text{ [см. формулу (2.9)], } \Rightarrow p_F = \hbar(3\pi^2 n)^{1/3}.$$

Учитывая, что $\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$, $\int_0^{\pi/2} \cos \Theta \sin \Theta d\Theta = \frac{1}{2}$, имеем выраже-

ние для полного числа ударов о стенку сосуда площади $S = 1 \text{ м}^2$ в единицу времени

$$\nu = \frac{\pi g S}{4(2\pi\hbar)^3 m} p_F^4 = \frac{3\hbar S}{16m} (3\pi^2 n)^{4/3} \approx 6,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}.$$

Задача 2.3. Считая при абсолютном нуле температуры электронный газ полностью вырожденным газом Ферми, оценить его энергию в объеме $V = 1 \text{ м}^3$ при электронной плотности $n = N/V = 10^{18} \text{ м}^{-3}$.

Решение. Для полностью вырожденного газа Ферми, согласно принципу Паули, число электронов равно числу квантовых состояний с учетом фактора поляризации электронов $g = 2s + 1 = 2$.

Тогда в объеме V число электронов с импульсами, заключенными в интервале от p до $p + dp$, находится как

$$dN(p) = 4\pi g V p^2 dp (2\pi\hbar)^3 = \frac{gVp^2 dp}{2\pi^2\hbar^3}.$$

Каждый электрон с импульсом p в нерелятивистском случае обладает кинетической энергией $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, где m — масса покоя электрона. Кинетическая энергия всех электронов в объеме V , импульсы которых заключены в интервале от p до $p + dp$, равна

$$dE(p) = \frac{p^2}{2m} dN(p) = \frac{gVp^4 dp}{4\pi^2 m\hbar^3}.$$

Интегрируя это выражение от 0 до p_F , получим выражение для полной кинетической энергии электронного газа Ферми при абсолютном нуле температуры:

$$E = \int_0^{p_F} dE(p) = \frac{gV}{4\pi^2 m\hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{gV}{20\pi^2 m\hbar^3} p_F^5 \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ эВ}.$$

Глава 3

Зонная теория твердых тел

3.1. Энергетические уровни свободных атомов. Обобществление электронов в кристаллах

Теория свободных электронов не в состоянии объяснить некоторые свойства твердых тел, зависящие от их структуры, такие как теплопроводность, электропроводность, деление тел на проводники, полупроводники, изоляторы (диэлектрики). Ответ на эти вопросы дает зонная теория твердых тел.

Состояние электрона в атоме любого химического элемента определяется четырьмя квантовыми числами: главным n , орбитальным ℓ , магнитным m и спиновым σ .

Для атома водорода *главное квантовое число* n определяет энергию атома в стационарном состоянии $E(n)$:

$$E(n) = -R/n^2,$$

где $R = 13,6$ эВ — энергия ионизации водорода.

Орбитальное квантовое число ℓ определяет орбитальный момент импульса электрона M_ℓ :

$$M_\ell = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)},$$

где $\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ — всего n значений.

Магнитное квантовое число m определяет ориентацию орбитального момента импульса электрона относительно избранного направления, например направление вектора напряженности внешнего магнитного поля \vec{H} (рис. 3.1).

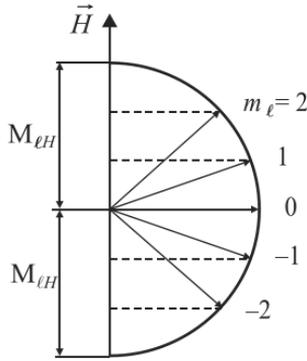


Рис. 3.1. Проекция орбитального момента импульса электрона M_{lH} на направление внешнего магнитного поля \vec{H} в зависимости от магнитного квантового числа

Вектор \vec{M}_ℓ может ориентироваться относительно направления \vec{H} лишь так, что его проекция на это направление целнократно постоянной Планка \hbar :

$$M_{lH} = m_\ell \hbar,$$

где m_ℓ пробегает следующий ряд дискретных значений: $m_\ell = -\ell, -(\ell - 1), \dots, 0, 1, 2, \dots, (\ell - 1), \ell$, т. е. всего $(2\ell + 1)$ значение.

Спиновое число σ определяет ориентацию собственного момента импульса электрона (спина электрона \vec{s}) относительно избранного направления \vec{H} (рис. 3.2). Вектор спина \vec{s} может ориенти-

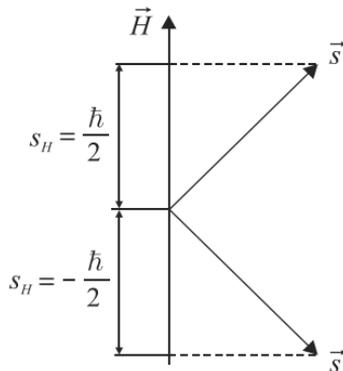


Рис. 3.2. Проекция спина электрона \vec{s} на выделенное направление внешнего магнитного поля \vec{H} в зависимости от спинового числа $\sigma = \pm \frac{1}{2}$

роваться относительно \vec{H} лишь таким образом, что его проекция на направление внешнего магнитного поля равна $s_H = \sigma \hbar$, где $\sigma = \pm \frac{1}{2}$.

В квантовой механике состояние атома любого химического элемента определяется состояниями электронов его внешних (валентных) оболочек и электронной конфигурацией.

Квантовые состояния электрона, для которых орбитальное квантовое число $\ell = 0$ при любых других возможных квантовых числах, называются s -состояниями; состояния с $\ell = 1$ — p -состояниями; состояния с $\ell = 2$ — d -состояниями; состояния с $\ell = 3$ — f -состояниями и т. д.

В отличие от атома водорода, энергия электронов в многоэлектронных атомах $E = E(n, \ell)$ зависит от чисел n и ℓ .

Поскольку каждое из квантовых чисел n и ℓ принимает дискретный ряд значений, энергетический спектр электронов в атомах химических элементов также дискретен. Он состоит из ряда *энергетических уровней $E(n, \ell)$ свободных атомов* запрещенных энергий.

В таблице далее приведены характеристики состояний s , p , d электронной системы для уровней $n = 1, 2, 3$. Как видно из этой таблицы, s -уровни электронов невырождены.

Уровни p -состояний трехкратно вырождены: каждому из них отвечают 3 состояния, которые отличаются друг от друга значением магнитного квантового числа m_ℓ . При $\ell = 1$ (p -состояние) $m_\ell = -1, 0, 1$. Поскольку в каждом состоянии может находиться два электрона с противоположной ориентацией спина, для полного комплектования p -состояния требуется 6 электронов (см. табл. 3.1).

Уровень d -состояний имеет пятикратное вырождение, ибо при $\ell = 2$ магнитное квантовое число $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$ имеет пять значений. На каждом d -уровне может находиться 10 электронов. Количество s -, p -, d - и прочих уровней зависит от конкретной электронной конфигурации атома.

В общем случае уровень с орбитальным квантовым числом ℓ имеет $(2\ell + 1)$ -кратное вырождение и на нем может расположиться $2(2\ell + 1)$ электронов.

При помещении свободного атома во внешнее магнитное поле \vec{H} вырождение уровней снимается: каждый из них расщепляется на $(2\ell + 1)$ -энергетических подуровня. При этом уровни внутрен-

Таблица 3.1

**Характеристики состояний s, p, d электронной системы
первых трех групп энергетических уровней свободных атомов**

Состояние электрона	Кратность вырождения, $(2\ell + 1)$	Число электронов, $2(2\ell + 1)$	Число подуровней $g = (2\ell + 1)$ при снятии вырождения
$3d$	5	10	$3d \left\{ \begin{array}{l} \text{-----} \quad 2 \\ \text{-----} \quad 1 \\ \text{-----} \quad 0 \\ \text{-----} \quad -1 \\ \text{-----} \quad -2 \end{array} \right.$
$3p$	3	6	$3p \left\{ \begin{array}{l} \text{-----} \quad 1 \\ \text{-----} \quad 0 \\ \text{-----} \quad -1 \end{array} \right.$
$3s$	1	2	$3s \left\{ \begin{array}{l} \text{-----} \quad 0 \end{array} \right.$
$2p$	3	6	$2p \left\{ \begin{array}{l} \text{-----} \quad 1 \\ \text{-----} \quad 0 \\ \text{-----} \quad -1 \end{array} \right.$
$2s$	1	2	$2s \left\{ \begin{array}{l} \text{-----} \quad 0 \end{array} \right.$
$1s$	1	2	$1s \left\{ \begin{array}{l} \text{-----} \quad 0 \end{array} \right.$

них электронных оболочек, сильно взаимодействующих с ядром, испытывают слабое расщепление при действии внешнего магнитного поля \vec{H} , и им можно пренебречь.

По мере перехода к более удаленным от ядра (внешним) электронам энергия взаимодействия их с ядром уменьшается, а влияние внешнего поля усиливается.

Наиболее сильное влияние внешнего магнитного поля \vec{H} испытывают уровни внешних валентных электронов, слабо взаимодействующих с ядром и обладающих наибольшим значением полной энергии в атоме данного химического элемента.

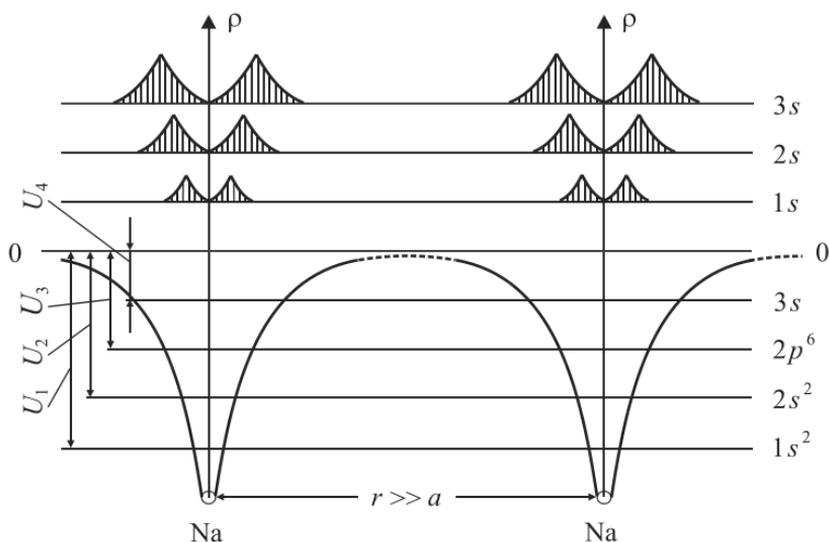


Рис. 3.3. Энергетические уровни двух не взаимодействующих атомов натрия, у которых электронным состояниям $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ соответствуют потенциальные барьеры U_1 , U_2 , U_3 , U_4

В твердом теле расстояния между атомами настолько малы, что каждый из них оказывается в силовом поле соседних атомов.

Рассмотрим модель взаимодействия атомов в кристаллической решетке натрия. Электронная конфигурация уровней атома натрия есть $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Расположим N атомов натрия в виде пространственной решетки, но на столь больших расстояниях друг от друга, что их взаимодействием можно пренебречь. В этом случае энергетическое состояние электронов в каждом атоме можно считать аналогичным состоянию электронов в отдельном изолированном атоме.

На рис. 3.3 показана энергетическая схема двух соседних атомов натрия. Каждый из них находится на дне потенциальной ямы, образованной в результате взаимодействия электронов с ядром атома натрия. Внутри каждой потенциальной ямы находятся электронные уровни $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ в соответствии с электронной конфигурацией атома натрия. Энергетические уровни $1s$, $2s$, $2p$ при этом заполнены целиком, уровень $3s$ — наполовину.

Из рис. 3.3 видно, что изолированные атомы натрия отделены друг от друга потенциальными барьерами шириной r , причем

$r \gg a$, где a — постоянная решетки кристаллического натрия. Высота U барьеров для электронов, находящихся на разных энергетических уровнях, различна и зависит от их расположения относительно нулевого уровня. Потенциальный барьер препятствует свободному переходу электронов от одного атома к другому. При расстоянии между атомами $r = 30 \text{ \AA}$ переход электрона уровня $3s$ от одного атома к другому может осуществиться в среднем за 10^{20} лет. В верхней части рис. 3.3 показаны распределения плотности вероятностей ρ нахождения электронов на расстоянии r от ядра атома натрия. Максимумы этих кривых соответствуют значениям радиусов боровских орбит электронов [6].

Подвергнем рассматриваемую систему из N атомов медленному однородному сжатию, не нарушая ее симметрии. По мере сближения атомов взаимодействие между ними растет, и на расстоянии, равном постоянной решетки a , возникает связанное кристаллическое состояние. При этом кривые потенциальной энергии, отмеченные сплошными, переходящими в пунктир линиями на рис. 3.4, в отличие от аналогичных кривых на рис. 3.3, частично перекрываются, уменьшая высоту и ширину потенциального барьера.

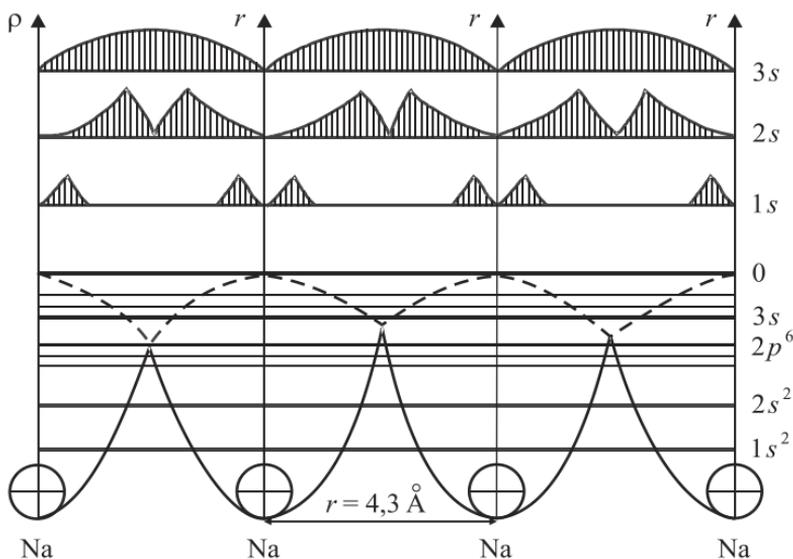


Рис. 3.4. Энергетическая схема атомов натрия, находящихся на расстоянии $r = a = 4,3 \text{ \AA}$ (заштрихованные области — плотности вероятности нахождения электронов на расстоянии от ядра)

Поэтому валентные электроны, находящиеся в состоянии $3s$, получают возможность практически беспрепятственно переходить от одного атома к другому. Такие **обобществленные электроны** называются *свободными* и в совокупности образуют *электронный газ*.

Из-за уменьшения ширины и высоты потенциального барьера при сближении атомов свободу перемещения по кристаллу получают не только валентные $3s$ -электроны, но и электроны других уровней. Перемещение электронов происходит за счет туннельного перехода сквозь потенциальные барьеры, разделяющие соседние атомы. Чем тоньше и ниже эти барьеры, тем легче осуществляется переход электронов, в результате чего они могут стать свободными.

3.2. Энергетический спектр электронов в кристалле. Зависимость энергии электронов от волнового вектора (закон дисперсии)

Важной задачей теории твердого тела является определение энергетического спектра электронов в кристалле. Движение электрона в кристалле вдоль оси x можно описать уравнением Шрёдингера

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0,$$

где E — полная энергия электрона; U — его потенциальная энергия; m — масса электрона; $\Psi(\vec{r})$ — волновая функция, описывающая состояние электрона в потенциальном поле $U(\vec{r})$.

Энергию U обобществленных электронов в решетке можно представить в виде

$$U = U_0 + \delta U, \quad (3.1)$$

где U_0 — потенциальная энергия электрона в изолированном атоме; δU — поправочный член, учитывающий силовое влияние соседних атомов решетки.

Для кристалла потенциальная энергия U_0 является периодической функцией с периодом, равным периоду решетки (рис. 3.5). Если в формуле (3.1) пренебречь поправочным членом δU , т. е. рассматривать так называемое нулевое приближение, то в качест-

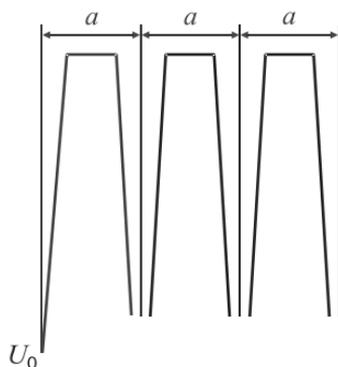


Рис. 3.5. Периодический характер изменения потенциальной энергии электрона в поле ядер линейного кристалла (цепочки атомов) с постоянной решетки a

ве волновой функции и энергии электрона в кристалле следует взять их значения Ψ_a и $E_a(n, \ell)$ в изолированном атоме.

Различие между кристаллом и отдельным атомом состоит в том, что энергетический уровень атома $E_a(n, \ell)$ в кристалле оказывается N -кратно вырожденным. Такое вырождение называют *перестановочным*.

Влияние поправочного члена δU сказывается по мере сближения изолированных атомов, в результате чего каждый невырожденный уровень $E_a(n, \ell)$ расщепляется на N близко расположенных друг к другу подуровней, образующих энергетическую зону.

Если некий энергетический уровень электрона имел в изолированном атоме $(2\ell + 1)$ -кратное вырождение, то соответствующая ему энергетическая зона будет состоять из $N(2\ell + 1)$ подуровней. Так, s -уровень одного электрона в кристалле дает s -зону, состоящую из N подуровней, в которых можно разместить $2N$ электронов; p -уровень формирует p -зону, состоящую из $3N$ подуровней и вмещающую уже $6N$ электронов, и т. д. Таким образом, **энергетический спектр электронов в кристалле** распадается на ряд зон.

Расстояние между подуровнями в зоне кристалла очень мало. В кристалле объемом 1 м^3 содержится 10^{28} атомов. При ширине энергетической зоны, например, в 1 эВ расстояние между соседними подуровнями составляет $\sim 10^{-28} \text{ эВ}$, поэтому подобные энергетические зоны можно считать непрерывными.

Наибольшее влияние слагаемое δU потенциального поля в формуле (3.1) оказывает на внешние валентные электроны атомов. Энергетические зоны, образованные этими электронами, оказываются наиболее широкими. Внутренние электроны, прочно связанные с ядром, слабо возмущаются полем решетки, вследствие чего их энергетические уровни расширяются незначительно.

На рис. 3.6 показано образование энергетических зон при расщеплении дискретных атомных уровней (r — расстояние между атомами) [6]. Каждому энергетическому уровню электрона изолированного атома в кристалле соответствует зона разрешенных энергий. Ширина каждой зоны зависит от n — главного квантового числа уровня: чем это число больше, тем шире соответствующая зона.

Зоны разрешенных энергий разделены областями — запрещенными зонами E_g . Таким образом, с увеличением энергии электрона изолированного атома ширина разрешенной зоны в кристалле увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается.

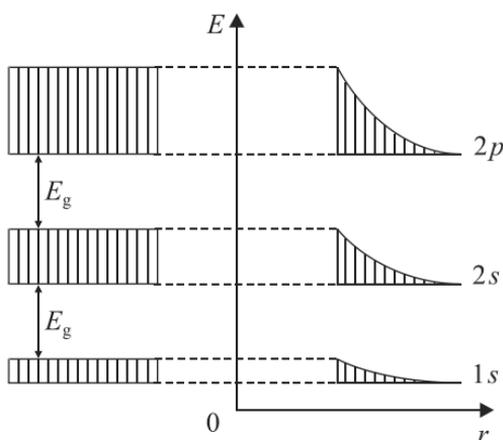


Рис. 3.6. Схема расщепления подуровней $1s$, $2s$, $2p$ на энергетические зоны под влиянием периодического поля решетки кристалла

Определим зависимость энергии электронов E от импульса p внутри каждой зоны, т. е. вид функции $E(p)$. Зависимость $E(p)$ называют *законом дисперсии* или дисперсионным соотношением.

Для вывода закона дисперсии рассмотрим простейший случай движения свободных электронов вдоль направления x . Уравнение Шрёдингера для координатной волновой функции есть

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi(x) = 0, \quad (3.2)$$

где $E = \frac{p^2}{2m}$ — кинетическая энергия свободного электрона.

Согласно соотношению де Бройля импульс электрона можно представить в виде

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad (3.3)$$

где $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ — волновое число, а волновой вектор \vec{k} определяет направление распространения волны; λ — длина волны электрона.

С учетом выражения (3.3) энергия электрона равна

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (3.4)$$

Формула (3.4) представляет собой *закон дисперсии для свободных электронов*.

Решением уравнения (3.2) является плоская волна, бегущая в двух направлениях

$$\Psi(x) = Ae^{ikx}; \quad \Psi^*(x) = Ae^{-ikx},$$

где A — амплитуда волны, квадрат которой равен квадрату модуля волновой функции электрона $|\Psi\Psi^*|$ и представляет собой плотность вероятности обнаружить электрон в данной области пространства.

Для свободного электрона плотность вероятности не зависит от координаты электрона. Это означает, что для свободного электрона все точки пространства эквивалентны, а вероятность обнаружить его в любой точке этого пространства одинакова и постоянна во времени.

3.3. Энергия электронов в периодическом поле кристаллов

Рассмотрим движение электрона в периодическом поле кристалла, образованном атомами кристаллической решетки (см. рис. 3.5). Вероятность обнаружить электрон в данном месте кристалла есть периодическая функция координаты x , так как положения электрона, отличающиеся друг от друга на величину, кратную постоянной решетки a , являются одинаково вероятными. Различия имеют лишь места в точках внутри периода a . Это означает, что амплитуда волновой функции $\Psi(x)$ электрона, движущегося в периодическом поле кристалла, не остается постоянной, как у свободного электрона, а модулирована с периодом, равным постоянной кристаллической решетки a .

Обозначая эту амплитуду через $U(x)$, получим для волновой функции электрона, движущегося в периодическом поле кристалла в положительном и отрицательном направлении оси x следующие соотношения:

$$\Psi(x) = U(x)e^{ikx}; \quad \Psi^*(x) = U(x)e^{-ikx}. \quad (3.5)$$

При этом имеет место равенство $U(x \pm an) = U(x)$, где n — любое целое число. Функции типа (3.5) называются *функциями Блоха* [7, 8]. Конкретный вид этих функций зависит от вида потенциальной энергии $U(x)$, определяющей взаимодействие рассматриваемого электрона с периодическим полем кристалла и входящей в соответствующее уравнение Шрёдингера

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\Psi(x) = 0.$$

Соответственно этому изменится закон дисперсии для электрона, движущегося в периодическом поле кристалла. Данное уравнение должно учитывать зонный характер энергетического спектра электронов и периодичность зависимости спектра от волнового вектора \vec{k} .

Для одномерного кристалла с межатомным расстоянием, равным a , закон дисперсии можно записать в виде

$$E(k) = E_a + c + 2A \cos ka,$$

где E_a — энергия атомного уровня, из которого образовалась данная зона; c — энергетический сдвиг этого уровня под действием поля соседних атомов; A — так называемый обменный интеграл, обусловленный возможностью электрона переходить от одного атома к другому.

Для s -уровней $A_s < 0$, для p -уровней $A_p > 0$. При этом

- для s -зон

$$E_s(k) = E_{sa} + c_s - 2A_s \cos ka, \quad (3.6)$$

- для p -зон

$$E_p(k) = E_{pa} + c_p + 2A_p \cos ka, \quad (3.7)$$

где E_{sa}, E_{pa} — энергии s - и p -состояний атомных уровней для свободных электронов; c_s, c_p — энергетические сдвиги s - и p - энергетических уровней из-за влияния полей соседних атомов; A_s, A_p — абсолютные значения обменных интегралов для этих состояний.

На рис. 3.7 показаны дисперсионные кривые $E(k)$ для s - и p -зон, построенные по уравнениям (3.6) и (3.7). Для s -состояния $E_s(k)$ при $k = 0$ принимает минимальное значение $E_{s \min} = E_s - 2A_s$, где $E_s = E_{sa} + c_s$. С ростом волнового числа k величина $E_s(k)$ растет, достигая максимума $E_{s \max} = E_s + 2A_s$ при $k = \pm\pi/a$. Ширина разрешенной зоны находится как

$$\Delta E_s = E_{s \max} - E_{s \min} = 4A_s.$$

Эта величина определяется значением обменного интеграла, зависящего от степени перекрытия волновых функций валентных электронов соседних атомов. Дисперсионная кривая $E_s(k)$ имеет вид колокола, обращенного выпуклостью вниз.

Для p -состояний $E_{p \min} = E_p - 2A_p$ минимальное значение находится при $k = \pm\pi/a$, а $E_{p \max} = E_p + 2A_p$ при $k = 0$.

Ширина разрешенной p -зоны равна $\Delta E_p = E_{p \max} - E_{p \min} = 4A_p$. Чем выше располагается атомный уровень (d -, f -, g -, h - и т. д.) валентных электронов, тем сильнее перекрываются волновые функции этих электронов, больше обменный интеграл и шире энергетическая зона, образованная из данного уровня.

Области значений волнового вектора k , в пределах которых энергия электрона $E(k)$ как периодическая функция волнового числа k испытывает полный цикл своего изменения, называют зонами Бриллюэна.

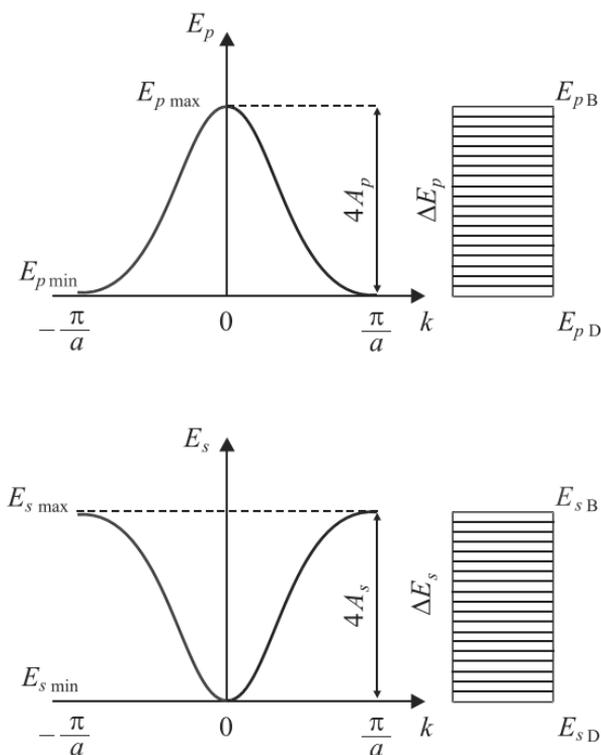


Рис. 3.7. Энергетическая схема s - и p -зон электронов в периодическом поле кристалла: $E_{sB}, E_{pB}, E_{sD}, E_{pD}$ — энергия у потолка и дна зон соответственно

Для одномерного кристалла первая зона Бриллюэна находится в пределах от $k = -\pi/a$ до $k = \pi/a$.

Если вблизи экстремумов дисперсионной кривой $E(k)$, т. е. вблизи точек $k = 0; \pm\pi/a$, разложить функцию $\cos ka$ по степеням ka и ограничиться двумя членами разложения, то будем иметь $\cos ka \approx 1 - \frac{(ka)^2}{2}$ либо $\cos(ka) \approx -1 + \frac{(ka)^2}{2}$. Тогда из соотношений (3.6), (3.7) для s - и p -зон получим следующие результаты:

$$E_s(k) \approx E_{s \min} + A_s(ka)^2, \quad E_s(k) \approx E_{s \max} - A_s(ka)^2;$$

$$E_p(k) \approx E_{p \min} + A_p(ka)^2, \quad E_p(k) \approx E_{p \max} - A_p(ka)^2.$$

При этом минимум дисперсионной кривой $E(k)$ для любой зоны называется ее *дном*, а максимум $E(k)$ *потолком* зоны. Значения энергий вблизи дна или потолка каждой зоны можно записать в виде $E_D(k) \approx E_{D\min} + A_D(ka)^2$, $E_B(k) \approx E_{B\max} - A_B(ka)^2$.

3.4. Эффективная масса электрона

Согласно формуле де Бройля, импульс свободного электрона равен $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, скорость его поступательного движения соответственно $\vec{v} = \hbar/m\vec{k}$. Дифференцируя дисперсионную формулу $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ по k , будем иметь $k = \frac{m}{\hbar^2} \frac{dE(k)}{dk}$, откуда для импульса электрона и его скорости получим следующие выражения:

$$p = \frac{m}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}; \quad v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}.$$

В таком виде импульс и скорость можно записать не только для свободного электрона, но и для электрона, движущегося в периодическом поле кристалла. Импульс \vec{p} в этом случае называют *квазиимпульсом*.

Если создать в кристалле внешнее электрическое поле напряженности \vec{e} , то действующая на электрон сила $\vec{F} = e\vec{e}$ (e — заряд электрона) сообщит ему ускорение

$$w = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt}.$$

За бесконечно малое время dt сила \vec{F} производит работу

$$dA = Fv dt = \frac{F}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} dt,$$

которая идет на приращение энергии электрона

$$dE(k) = \frac{F}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} dt,$$

откуда следует, что $dk/dt = F/\hbar$. При этом ускорение, с которым движется электрон во внешнем поле, равно

$$w = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}.$$

Из этой формулы видно, что под действием внешней силы $\vec{F} = e\vec{\epsilon}$ электрон в периодическом поле кристалла в среднем движется так, как двигался бы под действием этой силы свободный электрон, имеющий массу

$$m_{\text{эф}} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E(k)}{dk^2}}. \quad (3.8)$$

Величина, определяемая формулой (3.8), называется *эффективной массой электрона*. Полагая, что электрон, находящийся в периодическом поле кристалла, обладает эффективной массой $m_{\text{эф}}$, можно описывать его движение во внешнем поле так, как описывают движение обычного свободного электрона. Эффективная масса электрона бывает как положительной, так и отрицательной. По абсолютному значению она может быть как меньше, так и больше массы покоя электрона.

Для электронов, расположенных у дна зоны, соответствующую энергию запишем как $E_D(k) \approx E_{D \min} + A_D(ka)^2$. В таком случае $d^2 E(k)/dk^2 = 2A_D a^2$, и эффективная масса равна

$$m_{\text{эф}} = \frac{\hbar^2}{2A_D a^2}. \quad (3.9)$$

Поскольку обменный интеграл A_D взят по абсолютному значению, т. е. $A_D > 0$, то получаем положительную эффективную массу $m_{\text{эф}} > 0$. Следовательно, электроны, расположенные у дна любой энергетической зоны, имеют положительную эффективную массу. Поэтому во внешнем поле, созданном в кристалле, они движутся в направлении действующей силы, а значит, против внешнего поля. Отличие таких электронов от свободных состоит в том, что их эффективная масса может сильно отличаться от массы покоя.

Из формулы (3.9) видно, что, чем больше A_D , т. е. чем шире разрешенная зона, тем меньше эффективная масса электронов, расположенных у дна этой зоны.

Для электронов, находящихся у потолка зоны, энергия $E_{\text{B}}(k) \approx E_{\text{B max}} + A_{\text{B}}(ka)^2$, следовательно $\frac{d^2 E(k)}{dk^2} = -2A_{\text{B}}a^2$ и эффективная масса соответственно равна

$$m'_{\text{эф}} = -\frac{\hbar^2}{2A_{\text{B}}a^2}.$$

Поскольку величина $A_{\text{B}} > 0$, то $m'_{\text{эф}} < 0$, т. е. эффективная масса отрицательна. Таким образом, все электроны, расположенные у потолка энергетической зоны, ведут себя аномально: они ускоряются в направлении внешнего электрического поля. Абсолютная величина эффективной массы электрона $m'_{\text{эф}}$ и в этом случае определяется шириной энергетической зоны — чем шире зона, тем меньше абсолютное значение эффективной массы $m'_{\text{эф}}$.

Для свободного электрона вся работа A внешней силы \vec{F} идет на увеличение кинетической энергии поступательного движения:

$$A = E_{\text{k}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Дифференцируя E_{k} дважды по k и подставляя результат в формулу (3.8), получим $m_{\text{эф}} = m$. Таким образом, эффективная масса свободного электрона всегда совпадает с его массой покоя.

Иначе обстоит дело с электроном в кристалле, где он обладает не только кинетической, но и потенциальной энергией. При действии внешней силы \vec{F} часть работы этой силы может перейти в кинетическую E_{k} , а часть в потенциальную U энергию, т. е. $A = E_{\text{k}} + U$.

В этом случае кинетическая энергия, а следовательно, и скорость движения электрона растут медленнее, чем у свободного электрона. Электрон становится как бы тяжелее, двигаясь под действием силы \vec{F} с меньшим ускорением, чем свободный электрон.

Если вся работа внешней силы перейдет в потенциальную энергию U электрона: $A = U$, то приращения кинетической энергии и его скорости не произойдет — электрон будет вести себя как частица с бесконечно большой эффективной массой.

Если же при движении электрона в кристалле в потенциальную энергию переходит не только вся работа внешней силы \vec{F} , но и

часть кинетической энергии E'_k , имевшейся у электрона до включения внешнего поля, т. е. $U = A + E'_k$, то по мере движения скорость такого электрона уменьшится, он замедлит свое движение и поведет себя как частица, обладающая отрицательной эффективной массой. Именно так происходит с электронами, расположенными у вершин энергетической зоны.

Однако в кристалле может реализоваться случай, когда при движении электрона под действием внешней силы \vec{F} в кинетическую энергию переходит не только вся работа внешних сил, но и часть потенциальной энергии электрона U' , т. е. $E''_k = A + U'$. У такого электрона его кинетическая энергия, а следовательно, и скорость растут быстрее, чем у свободного электрона. В результате

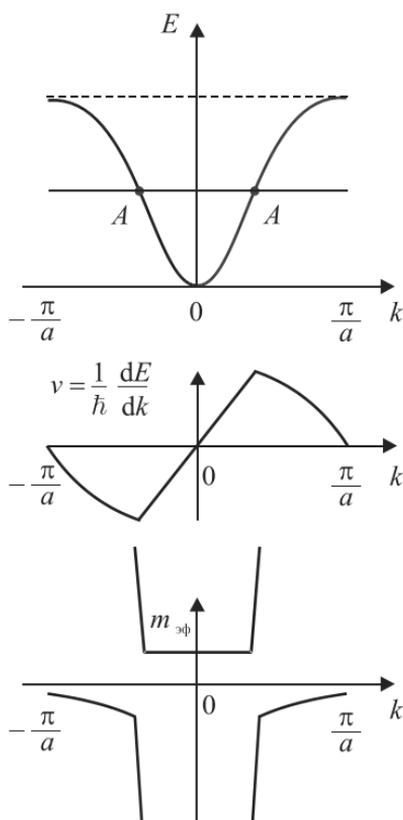


Рис. 3.8. Зависимости изменения полной энергии электрона E , скорости v и массы $m_{\text{эф}}$ от волнового числа k при движении в периодическом поле кристалла

этот электрон становится как бы «легче» свободного электрона, обладая эффективной массой $m_{\text{эф}} < m$.

На рис. 3.8 представлен характер изменения полной энергии электрона $E(k)$, скорости его поступательного движения $v(k)$ и эффективной массы $m_{\text{эф}}$ с изменением волнового числа k в пределах от нуля до $\pm\pi/a$. У дна-зоны вблизи точки $k = 0$ энергия $E(k) \sim k^2$,

скорость электрона $v(k) \sim \frac{dE(k)}{dk}$ увеличивается пропорционально

k , ускорение $w > 0$, а эффективная масса $m_{\text{эф}} \sim 1 / \left(\frac{d^2E(k)}{dk^2} \right)$ сохра-

няет положительное значение, близкое к массе покоя электрона.

В точке A перегиба кривой $E(k)$ вторая производная $d^2E(k)/dk^2 = 0$, и масса $m_{\text{эф}} \rightarrow \infty$. Первая производная $dE(k)/dk$ достигает при этом своего максимума, а скорость также принимает максимально возможное значение.

За точкой перегиба A производная $\frac{dE(k)}{dk}$ начинает убывать, скорость движения электрона уменьшается, ускорение становится отрицательным, что эквивалентно изменению знака эффективной массы с положительного на отрицательный. При этом абсолютное значение эффективной массы также меняется.

У границы зоны Бриллюэна дисперсионная кривая $E(k)$ вновь становится квадратичной функцией, и эффективная масса электрона достигает постоянной отрицательной величины (см. рис. 3.8).

3.5. Заполнение энергетических зон электронами

Каждая энергетическая зона содержит ограниченное число энергетических уровней. По характеру заполнения зон электронами все тела можно разделить на 2 большие группы.

К *первой группе* относятся тела, у которых над целиком заполненными зонами располагается зона, частично заполненная электронами (рис. 3.9, *а*). Это имеет место, например, в щелочных металлах. Частично заполненная зона может образоваться также из-за наложения полностью заполненных зон на пустые или частично занятые электронами, как, например, у щелочноземельных

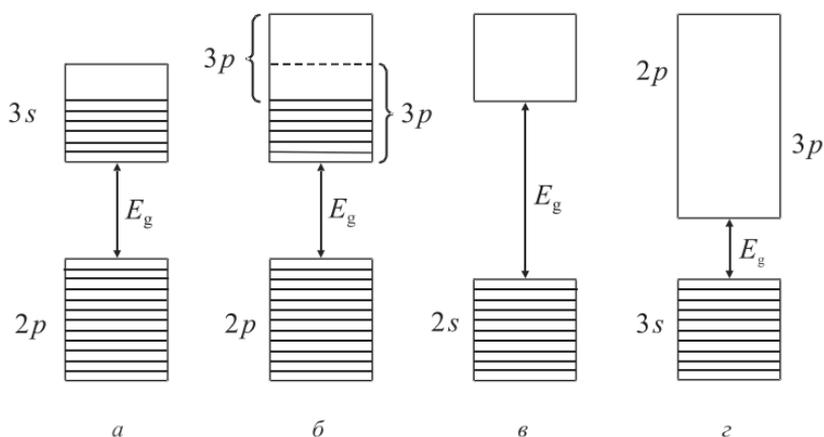


Рис. 3.9. Различные схемы заполнения электронных уровней в энергетических зонах кристалла

элементов (рис. 3.9, б). Наличие зоны, заполненной электронами лишь частично, присуще металлам.

Во *вторую группу* входят тела, у которых над полностью заполненными зонами расположены пустые зоны (рис. 3.9, в, з). К этой категории тел относятся, например, элементы группы IVA таблицы Менделеева — С (модификация алмаза), Si, Ge, Sn. Эта же группа включает в себя многие химические соединения — окислы металлов, нитриды, карбиды, галогениды щелочных металлов и т. д.

Различные твердые тела обладают разной способностью проводить электрический ток. Так, различия удельной электропроводности у металлов и диэлектриков колоссальны: у металлов она достигает $\sigma = 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, у диэлектриков — $\sigma \leq 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Наличие свободных электронов, способных перемещаться по кристаллу, является необходимым условием, но не достаточным для появления у тел электропроводности.

Чтобы сформулировать достаточное условие электропроводности, рассмотрим поведение электронов во внешнем электрическом поле.

Создадим в кристалле поле напряженности $\vec{\epsilon}$. При этом на каждый электрон будет действовать сила $e\vec{\epsilon}$, которая изменит энергию электрона и его квантовое состояние в зоне. Однако переход элек-

трона в другое состояние возможен лишь в том случае, если в энергетической зоне, к которой принадлежит данный электрон, имеются незанятые состояния, т. е. если зона укомплектована электронами не полностью.

В этом случае даже слабое электрическое поле способно перемещать электроны на свободные уровни, что объясняет появление электрического тока. Такие тела являются *проводниками*.

Если же валентная зона кристалла заполнена целиком и отделена от ближайшей свободной зоны широкой энергетической щелью E_g (см. рис. 3.9, в), то внешнее поле \vec{E} , приложенное к такому кристаллу, будет не в состоянии перевести электроны на энергетические уровни свободной зоны. Внутри же заполненной валентной зоны внешнее электрическое поле способно лишь переставить электроны местами, что не нарушает симметрию распределения электронов по скоростям. Поэтому в подобных телах внешнее поле не в состоянии вызвать направленное движение электронов, т. е. электрический ток, вследствие чего такие тела обладают нулевой электропроводностью.

По ширине запрещенной зоны E_g тела второй группы условно делят на диэлектрики и полупроводники.

К *диэлектрикам* относят тела, имеющие относительно широкие запрещенные зоны. У типичных диэлектриков $E_g > 3$ эВ: у алмаза 5,2 эВ, у нитрида бора (BN_3) 4,6 эВ, у двуокиси алюминия (Al_2O_3) 7 эВ.

К *полупроводникам* относят тела, имеющие относительно узкие запрещенные зоны, которые под действием внешних возмущений, например тепловых, электроны могут преодолеть (см. рис. 3.9, г). У типичных полупроводников $E_g \leq 1$ эВ. Так, у германия 0,66 эВ, у кремния 1,08 эВ, у арсенида галлия 1,49 эВ, у антимонида индия 0,1 эВ.

Задачи

Задача 3.1. Оценить значения обменных интегралов A_s и A_p для s - и p -зон электронных состояний, если известно, что у дна этих зон эффективная масса электронов составляет $0,01m_0$ и $0,002m_0$ (m_0 — масса покоя электрона). Постоянная решетки кристалла $a = 5 \text{ \AA}$.

Решение. Эффективную массу электрона можно найти по формуле

$$m_{\text{эф}} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E(k)}{dk^2}}.$$

Законы дисперсии у дна s - и p -зоны для электронов в периодическом поле кристалла имеют вид

$$E_s(k) \approx E_{s \text{ min}} + A_s(ka)^2; \quad E_p(k) \approx E_{p \text{ min}} + A_p(ka)^2.$$

Дважды дифференцируя по k , находим производную $d^2 E(k)/dk^2$. В результате получим

$$m_{\text{эф}} = \frac{\hbar^2}{2A_p a^2} = 0,002m_0; \quad m_{\text{эф}} = \frac{\hbar^2}{2A_s a^2} = 0,01m_0.$$

Откуда следуют выражения для значений обменных интегралов A_s и A_p :

$$A_s = \frac{\hbar^2}{2a^2 \cdot 10^{-2} m_0} \approx 14 \text{ эВ}; \quad A_p = \frac{\hbar^2}{2a^2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} m_0} \approx 70 \text{ эВ}.$$

Задача 3.2. Оценить ускорение, с которым движется электрон под влиянием внешнего электрического поля напряженностью $\varepsilon = 10$ В/м, если известно, что он находится на энергетическом уровне у вершины p -зоны, где обменный интеграл равен $A_p = 1$ эВ, постоянная решетки кристалла $a = 6 \text{ \AA}$.

Решение. Ускорение, с которым движется электрон под влиянием поля напряженности ε , определяется как

$$w = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2},$$

где $F = e\varepsilon$.

У вершины p -зоны закон дисперсии для электрона, находящегося в периодическом поле кристалла, имеет вид $E_p(k) = E_{p \text{ max}} + A_p(ka)^2$. В таком случае

$$\frac{d^2 E_p}{dk^2} = -2A_p a^2.$$

Подставляя это выражение в формулу для w , найдем ускорение электрона:

$$w = -\frac{e\varepsilon}{\hbar^2} 2A_p a^2 = \frac{2|e|\varepsilon A_p a^2}{\hbar^2} \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ м/с}^2.$$

Задача 3.3. Определить эффективную массу электрона, находящегося у дна s -зоны в периодическом поле кристалла с обменным интегралом $A_s = 1$ эВ и постоянной решетки $a = 5 \text{ \AA}$.

Решение. Если электрон находится у дна s -зоны в периодическом поле кристалла, то закон дисперсии для такого электрона выглядит так:

$$E_s(k) = A_{s \min} + A_s(ka)^2.$$

Эффективная масса электрона у дна s -зоны вычисляется по формуле

$$m_{\text{эф}} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E_s(k)}{dk^2}} = \frac{\hbar^2}{2A_s a^2}.$$

Откуда находим эффективную массу электрона $m_{\text{эф}} = 1,3 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$.

Задача 3.4. Вычислить постоянную решетки кристалла, в периодическом поле которого у потолка p -зоны находится электрон, движущийся во внешнем электрическом поле напряженностью $\varepsilon = 4 \text{ В/м}$ с ускорением $w = 10^{12} \text{ м/с}^2$. Обменный интеграл для p -зоны равен $A_p = 2$ эВ.

Решение. Если электрон находится у потолка p -зоны в периодическом поле кристалла, то закон дисперсии для такого электрона можно записать в виде

$$E_p(k) = E_{p \max} - A_p(ka)^2.$$

При этом его эффективная масса будет отрицательной:

$$m_{\text{эф}} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E_p(k)}{dk^2}} = \frac{\hbar^2}{2A_p a^2} < 0.$$

Ускорение, с которым движется электрон в p -зоне во внешнем электрическом поле

$$w = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 E_p(k)}{dk^2} = \frac{|e|\varepsilon}{m_{\text{эф}}} = \frac{2|e|\varepsilon A_p a^2}{\hbar^2}.$$

Таким образом, искомая постоянная решетки кристалла равна

$$a = \hbar \sqrt{\frac{w}{2|e|\varepsilon A_p}} = 10^{-34} \sqrt{\frac{10^{12}}{16 \cdot (1,6)^2 \cdot 10^{-38}}} = 1,6 \text{ \AA}.$$

Глава 4

Элементарные возбуждения в твердых телах. Динамика кристаллической решетки

4.1. Условия возникновения элементарных возбуждений в твердых телах. Время жизни элементарных возбуждений

Рассмотренные в гл. 3 состояния электронной системы можно описать как одночастичные возбуждения с энергией

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m} - \mu_0, \quad (4.1)$$

где μ_0 — химический потенциал системы невзаимодействующих частиц, а энергия характеризуется своим импульсом \vec{p} , максимальное значение которого $p_F = (2mE_F)^{1/2}$, где E_F — энергия Ферми (подгл. 3.4).

При абсолютном нуле температуры $T = 0$ К состояния с импульсами $p \leq p_F$ заполнены, а квантовые состояния с импульсами $p > p_F$ пусты. Импульс p_F представляет собой радиус так называемой *сферы Ферми*.

Рассмотрим электрон-электронное взаимодействие, т. е. будем считать, что гамильтониан системы электронов можно записать как

$$\hat{H}_{ee} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (4.2)$$

где индексы i, j характеризуют величины, относящиеся к i - и j -электрону, а второе слагаемое учитывает кулоновское взаимодействие электронов друг с другом.

При наличии электрон-электронного взаимодействия можно ввести понятие *квазичастицы* с энергией $\varepsilon_{\vec{p}}$, отсчитываемой от

энергии Ферми. Квазичастицы характеризуются функцией распределения по квантовым состояниям, которая при $T \rightarrow 0$ имеет вид распределения Ферми

$$f_{\vec{p}}(T) = \frac{1}{e^{\varepsilon_{\vec{p}}/k_B T} + 1}. \quad (4.3)$$

Квазичастицу можно представить себе как частицу, взаимодействующую с коллективом других частиц. При своем движении она отталкивает со своего пути одни частицы, тянет за собой другие, и именно наличие этого движущегося вместе с ней облака других частиц приводит к изменению соотношения между импульсом квазичастицы и ее энергией по сравнению с формулой (4.1).

В уравнении (4.1) величина $\varepsilon_{\vec{p}}$ представляет собой действительную часть энергии элементарного возбуждения в твердом теле, а полностью энергию можно записать как [7, 8]

$$\tilde{\varepsilon}_{\vec{p}} = \varepsilon_{\vec{p}} - i\gamma_{\vec{p}},$$

где мнимая часть энергии $\gamma_{\vec{p}}$ связана с затуханием и обратно пропорциональна времени жизни элементарного возбуждения. Чтобы данное элементарное возбуждение существовало, время его жизни должно быть достаточно велико, т. е. необходимо выполнение условия

$$\gamma_{\vec{p}} \ll \varepsilon_{\vec{p}}. \quad (4.4)$$

Поскольку из соотношения неопределенностей Гейзенберга следует, что величина $\varepsilon_{\vec{p}}^{-1}$ пропорциональна времени измерения энергии элементарного возбуждения, оказывается, что квазичастичное описание применимо лишь к элементарным возбуждениям с энергиями, лежащими вблизи поверхности Ферми. Только такие возбуждения имеют достаточно большие времена жизни, отвечающие условию (4.4). При этом мнимая часть энергии пропорциональна величине

$$\gamma_{\vec{p}} \sim \left(\frac{p - p_F}{p_F} \right)^2 \varepsilon_{\vec{p}}.$$

Из формулы (4.3) следует, что при температуре $T > 0$ будут возбуждаться квазичастицы с импульсами p , лежащими в интервале $p_F - \delta p < p < p_F + \delta p$, где $\delta p/p_F \sim k_B T/\mu$. Их время жизни можно оценить из значения коэффициента мнимой энергии квазичастицы

$$\gamma_{\vec{p}}(T) \sim \left(\frac{\delta p}{p_F} \right)^2 \varepsilon_{\vec{p}} \approx \left(\frac{k_B T}{\mu} \right) \varepsilon_{\vec{p}}.$$

Использование функции распределения (4.3) для оценки вероятности существования данной квазичастицы возможно лишь при условии $\gamma_{\vec{p}}(T) \ll \varepsilon_{\vec{p}}$, т. е. при $k_B T \ll \mu$.

В системе взаимодействующих электронов помимо квазичастиц, характеризующих поведение электронного газа вблизи поверхности Ферми, существует еще один тип элементарных возбуждений, описываемый гамильтонианом (4.2). Вследствие кулоновского взаимодействия электронов возможны коллективные колебания их плотности — плазменные колебания. В пределе больших длин волн электронный газ можно рассматривать как непрерывную среду. Тогда частота этих колебаний равна плазменной частоте

$$\omega_p = \left(\frac{n e^2}{\varepsilon_0 m} \right)^{1/2},$$

где n — концентрация электронов; m — масса электрона; ε_0 — электрическая постоянная.

Плазменные колебания не могут существовать в системе невзаимодействующих электронов. Кванты плазменных колебаний называются *плазмонами* и подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна. Длинноволновые плазмоны обладают энергией $\hbar\omega_p$. При концентрациях электронов, характерных для металлов $n \sim 10^{28}$ 1/м³, энергия плазмона колеблется в пределах 5–30 эВ.

Плазмон не является хорошо определенным элементарным возбуждением, поскольку он может затухать, образуя пары квазичастиц. В пределе больших длин волн мнимую часть энергии плазмона с импульсом \vec{p} можно найти из соотношения

$$\gamma_{\vec{p}} = \hbar \left(\frac{p}{p_F} \right)^2 \omega_p \ll \hbar\omega_p,$$

так как для длинноволновых плазмонов $p = \hbar k \ll p_F$. Таким образом, из-за малости величины $\gamma_{\vec{p}}$ подобные плазмоны являются долгоживущими и, тем самым, отвечают необходимому условию существования в качестве элементарного возбуждения.

Приняв во внимание влияние поля решетки на спектр плазмонов, получим, что **время жизни плазмона** зависит от вероятности межзонных электронных переходов с изменением энергии порядка $\hbar\omega_p$. Эта энергия обычно велика по сравнению с характерной энергией межзонных переходов. Поэтому плазмоны представляют собой ярко выраженное элементарное возбуждение с точки зрения межзонных переходов валентных электронов в широкой группе металлов, полупроводников, полуметаллов и изоляторов.

Другие элементарные возбуждения. В ионных кристаллах электрон в зоне проводимости сильно взаимодействует с *оптическими фононами*. Фононы — это квазичастицы, связанные с колебаниями атомов в кристаллической решетке. Оптические фононы соответствуют колебаниям атомов внутри каждой элементарной ячейки кристалла, акустические — колебаниям в различных ячейках. В результате этого движущийся электрон сопровождает облако фононов, которое значительно меняет его массу. Получающаяся таким образом квазичастица известна как *полярон*.

Вследствие электрон-электронного взаимодействия в изоляторах и некоторых полупроводниках возможно существование определенных элементарных возбуждений с энергиями, уровни которых находятся внутри запрещенной зоны, разделяющей валентную зону и зону проводимости. Эти возбуждения, называемые *экситонами*, образуют связанные состояния электронно-дырочных пар. Энергия экситона лежит внутри запрещенной зоны вследствие кулоновского притяжения между электроном, перешедшим в зону проводимости, и оставшейся в валентной зоне дыркой. Экситоны подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна.

В ферромагнетиках возбуждаются колебания плотности электронных спинов, которые носят название спиновых волн. Кванты спиновых волн называются *магнонами*. Они подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна и могут использоваться при рассмотрении термодинамических свойств ферромагнетиков.

4.2. Импульс фонона. Неупругое рассеяние фотонов на акустических фононах

Различные виды элементарных возбуждений в кристаллах связаны с возникновением и распространением волн, которые имеют различную физическую природу. С каждым волновым процессом, происходящим в материальной среде или вакууме, как правило, связан определенный вид энергии, который в квантовой физике имеет дискретный спектр. Квант энергии волны, распространяющейся в упругой материальной среде, является фононом, а тепловые колебания атомов в узлах кристаллической решетки можно рассматривать как термическое возбуждение фононов.

Необходимость квантования энергии упругих волн появилась после установления факта, что вклад кристаллической решетки в теплоемкость приближается к нулю по мере того, как температура кристалла стремится к нулю, что классическая теория объяснить не может. При квантовании энергии важно установить зависимость частоты энергетического спектра фононов от их волнового вектора, т. е. определить закон дисперсии для фононов.

Фонон, характеризуемый волновым вектором \vec{k} , взаимодействует с другими частицами или полями так, как если бы он имел импульс $\hbar\vec{k}$, называемый *квазиимпульсом фонона*. В силу дискретного характера физических величин, при распространении волновых процессов в кристаллах существуют правила отбора для значений волнового вектора \vec{k} , соответствующие разрешенным переходам между квантовыми состояниями.

В частности, в случае *упругого рассеяния* коротковолновых рентгеновских фотонов на узлах кристаллической решетки справедливо следующее правило отбора для волновых векторов:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G},$$

где \vec{G} — вектор обратной решетки, учитывающий кристаллографическую симметрию рассеивающего кристалла; \vec{k} , \vec{k}' — волновые векторы падающего и рассеянного фотонов.

Суммарный волновой вектор взаимодействующих волн сохраняется в периодической решетке кристалла с точностью до квазиимпульса обратной решетки. Истинный импульс всей системы постоянен.

Если фотон испытывает *неупругое рассеяние*, при котором рождается фотон с волновым вектором \vec{k} , то правило отбора для волновых векторов можно представить в виде

$$\vec{k}' + \vec{k} = \vec{k} + \vec{G}.$$

Если же при *неупругом рассеянии фотона поглощается фотон* с волновым вектором \vec{k} , то имеет место векторное равенство

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{k} + \vec{G}.$$

Рассмотрим фотон частоты ω , который распространяется в кристалле. В случае, когда кристалл представляет собой сплошную среду с показателем преломления n , волновое число (модуль волнового вектора) фотона определяется соотношением $k = \omega n/c$, где c — скорость света в вакууме, при этом импульс фотона равен $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

Пусть фотон взаимодействует с пучком фононов или упругой звуковой волной в кристалле. Фотон может рассеяться звуковой волной, что приводит к образованию или поглощению (аннигиляции) фонона. При этом волновой вектор и частота фотона меняются: $k \rightarrow k'$, $\omega \rightarrow \omega'$.

Предположим, что при неупругом рассеянии фотона образуется фотон с волновым вектором \vec{k} и частотой Ω . Схема этого процесса представлена на рис. 4.1. Для подобного рассеяния закон сохранения энергии выражается в виде следующего равенства [9]:

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar\Omega. \quad (4.5)$$

Если пренебречь брэгговской дифракцией при данном процессе рассеяния, т. е. пренебречь вектором обратной решетки рас-

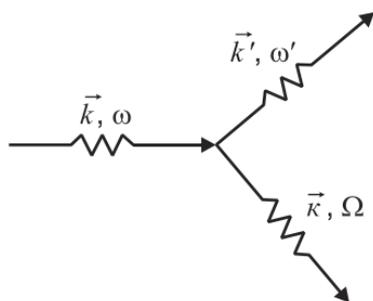


Рис. 4.1. Схема неупругого рассеяния фотона с образованием фонона

сеивающего кристалла, то правило отбора для волновых векторов системы фотон-фонон можно записать в виде

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{k}.$$

Пусть v_s — скорость звука (фазовая скорость распространения упругой волны), которую можно считать постоянной в изотропном кристалле ($v_s = \text{const}$). Тогда имеем равенство $\Omega = v_s k$. Из-за большой разницы между скоростью света в среде и скоростью звука ($c/n \gg v_s$) из выражения (4.5) следует, что лишь малая часть энергии падающего фотона может передаваться фонону. В этом случае для фонона с волновым вектором \vec{k} , сравнимым по модулю с волновым вектором фотона \vec{k} , можно записать соотношение $ck \gg v_s k$. Но так как $\omega = (c/n)k$ и $\Omega = v_s k$, то соотношение частот определяется неравенством $\omega \gg \Omega$. Следовательно, из уравнения (4.5) получим $\omega \approx \omega'$ и $k \approx k'$. Из соотношения сторон равнобедренного треугольника, изображенного на рис. 4.2, вытекает приближенное равенство $k \approx 2k \sin(\varphi/2)$, где φ — угол рассеяния падающего фотона. Поскольку $k = \omega n/c$, то очевидно, что

$$\Omega = kv_s = \frac{2v_s \omega n}{c} \sin \frac{\varphi}{2}. \tag{4.6}$$

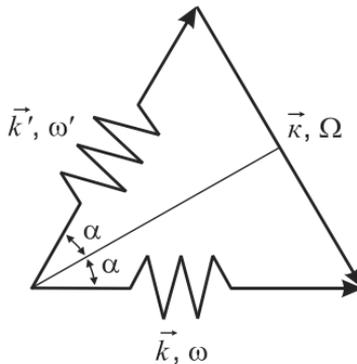


Рис. 4.2. Диаграмма процесса неупругого рассеяния фотона с образованием фонона

Формула (4.6) показывает, что чем меньше угол рассеяния или показатель преломления рассеивающей среды, тем с меньшей энергией рождается фонон.

Одним из методов изучения фононного спектра твердых тел является неупругое рассеяние рентгеновских лучей на фононах. Приведенное здесь рассмотрение можно использовать и в том случае, если в результате рассеяния возникает или поглощается один фонон.

В заключение следует добавить, что схема неупругого рассеяния фотонов применима к случаю их взаимодействия с акустическими фононами, для которых характерно затухание колебаний ($\Omega \rightarrow 0$), имеющих место при очень малых углах рассеяния фотонов.

4.3. Колебания в решетке, состоящей из одинаковых атомов, в приближении Борна–Кармана (БК-приближение)

Рассмотрим упругие колебания атомов в кристалле в области коротких длин волн, когда они сравнимы с постоянной решетки кристалла. Периодичность кристаллической структуры существенно влияет на характер распространения упругих волн. Будем считать, что распространяются чисто поперечная либо чисто продольная волна в кристаллах с простой кубической элементарной ячейкой, на которую приходится один атом [9]. На рис. 4.3 и 4.4 показаны атомные плоскости таких кристаллов, обозначенные индексами $s, s \pm 1, \dots$, и смещения этих плоскостей $u_s, u_{s\pm 1}, \dots$, из положений равновесия в случаях продольной и поперечной волны, когда данные смещения либо параллельны, либо перпендикулярны вектору \vec{k} , указывающему направление распространения волны.

На рис. 4.3 штриховыми линиями обозначены атомные плоскости, соответствующие равновесному состоянию атомов, сплошными линиями — положения этих же плоскостей в случае некоторого смещения атомов при прохождении продольной волны.

Предположим, что сила, действующая на плоскость s и обусловленная смещением плоскости с индексом $(s + p)$, где p — индекс произвольного числа, пропорциональна разности их абсо-

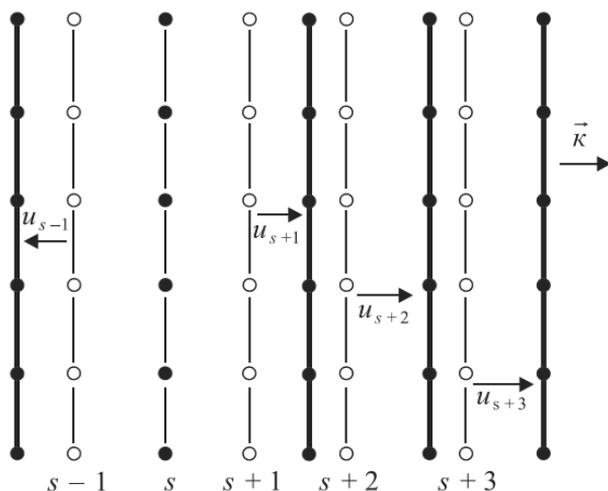


Рис. 4.3. Смещение атомов в плоскостях кристалла при распространении продольной волны

лутных смещений от положения равновесия ($u_{s+p} - u_s$). Тогда результирующая сила, действующая на плоскость с индексом s , равна сумме

$$F_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s). \quad (4.7)$$

Здесь C_p — силовые постоянные для плоскостей кристалла, находящихся от рассматриваемой s -плоскости на расстоянии ap , где a — постоянная простой кубической решетки.

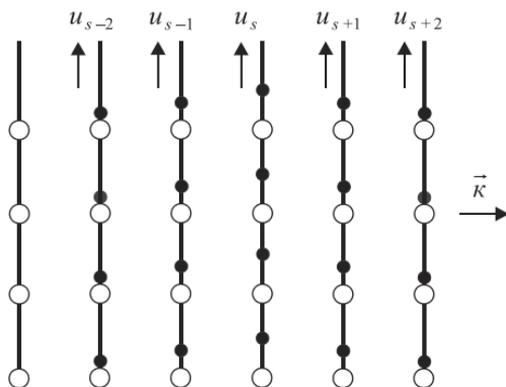


Рис. 4.4. Смещение атомов в плоскостях кристаллической решетки при распространении поперечной волны

Из выражения (4.7) следует, что сила F_s , действующая на плоскость s , является линейной функцией от смещений остальных атомных плоскостей. Силовые постоянные различны в случаях распространения продольных и поперечных волн. Обычно под C_p понимают силовую постоянную, определенную для одного атома, поэтому F_s является силой, действующей на атом, расположенный в плоскости s , со стороны остальных кристаллических плоскостей.

Установим связь между постоянной C_p и потенциальной энергией двух атомов, находящихся в двух параллельных плоскостях. Пусть $U(R_0)$ — потенциальная энергия системы двух атомов, находящихся в состоянии равновесия на расстоянии R_0 друг от друга. Если расстояние между атомами увеличивается на ΔR , то новое значение потенциальной энергии можно записать в виде следующего ряда:

$$U(R) = U(R_0) + \left(\frac{dU}{dR} \right)_{R_0} \Delta R + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0} \Delta R^2 + \dots$$

Для силы, действующей между двумя атомами при изменении расстояния между ними на ΔR , получим (с учетом того, что $R = R_0 + \Delta R$, где $R_0 = \text{const}$)

$$F = - \left(\frac{dU}{d\Delta R} \right) = - \left(\frac{dU}{dR} \right) = - \left(\frac{dU}{dR} \right)_{R_0} - \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0} \Delta R - \dots$$

Член $-\left(\frac{dU}{dR} \right)_{R_0} = 0$, так как он не зависит от ΔR . Кроме того, в состоянии равновесия двух атомов, находящихся на расстоянии R_0 друг от друга, результирующая сила должна равняться нулю. В случае двухатомной системы силовая постоянная C приближенно оценивается из гармонической аппроксимации $F = -C\Delta R$, где

$$C = \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0}.$$

Это выражение характеризует вклад данной пары атомов в силовую постоянную. Для получения силовой константы C_p необходимо просуммировать вклады всех пар атомов в двух параллель-

ных плоскостях, а затем разделить на число атомов в одной плоскости.

Тогда уравнение движения плоскости s можно записать в следующем виде, называемом приближением Борна–Кармана (БК-приближение):

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s), \quad (4.8)$$

где M — масса одного атома.

При суммировании индекс p принимает все возможные целочисленные положительные и отрицательные значения. Будем искать решение уравнения (4.8) в виде плоской волны:

$$u_{s+p} = u_0 e^{i[(s+p)ka - \omega t]}, \quad (4.9)$$

где $u_0 = \text{const}$ — амплитуда смещения атома из положения равновесия; a — расстояние между атомными плоскостями; k — волновое число.

После подстановки выражения (4.9) в уравнение (4.8) и сокращения на общие множители получим:

$$\omega^2 M = - \sum_p C_p (e^{ipka} - 1).$$

Если примитивная ячейка (базис) содержит только один атом, то из трансляционной симметрии следует: $C_p = C_{-p}$. Тогда уравнение движения можно записать в виде

$$\omega^2 M = - \sum_{p>0} C_p (e^{ipka} + e^{-ipka} - 2).$$

Используя тождество $2 \cos pka = (e^{ipka} + e^{-ipka})$, получим окончательно

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos pka). \quad (4.10)$$

Выражение (4.10) определяет в неявном виде зависимость частоты колебаний атома в кристаллической решетке от волнового

числа, т. е. закон дисперсии $\omega = f(k)$ в БК-приближении. Возьмем производную по k для формулы (4.10):

$$\frac{d\omega^2(k)}{dk} = 2\omega \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{2}{M} \sum_{p>0} paC_p \sin pka = 0 \quad \text{при } k = \pm \frac{\pi}{a}.$$

Это говорит о том, что граница зоны Бриллюэна является особым местом, где функция $\omega(k)$ принимает экстремальные значения.

Если учитывать лишь взаимодействие между ближайшими соседними параллельными плоскостями, когда $p = 1$, то выражение (4.10) сведется к более простому: $\omega^2 = \left(\frac{2C_1}{M}\right)(1 - \cos ka)$ или

$\omega^2 = \frac{4C_1}{M} \sin^2 \frac{ka}{2}$. Отсюда получим закон дисперсии в БК-приближении

$$\alpha(k) = 2\sqrt{\frac{C_1}{M}} \sin \frac{ka}{2}. \quad (4.11)$$

Здесь знак квадратного корня выбран таким образом, чтобы частота колебаний атома была положительной.

На рис. 4.5 приведена зависимость $f(k) = \left| \frac{\alpha(k)}{2(C_1/M)^{1/2}} \right|$, связан-

ная с законом дисперсии $\omega(k)$, для решетки, в которой учитывается взаимодействие между двумя ближайшими параллельными плоскостями, содержащими узлы с атомами.

Функция $f(k)$ имеет период $2\pi/a$. Область $k \ll 2\pi/a$ или $\lambda \gg a$ соответствует *континуальному приближению*, т. е. закон дисперсии $\omega(k) = \text{const} \cdot k$ есть линейная функция от волнового числа.

Из формулы (4.9) следует отношение смещений двух соседних плоскостей:

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = e^{ika}. \quad (4.12)$$

Область $-\pi < ka < \pi$ аргумента экспоненциального множителя в соотношении (4.12) включает в себя все независимые значения

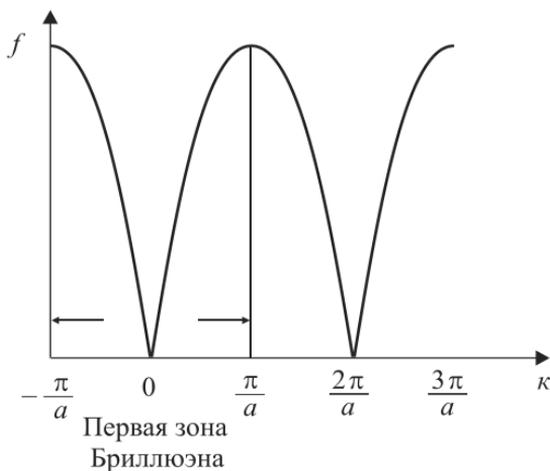


Рис. 4.5. Зависимость $f(k) = \left| \frac{\omega(k)}{2(C_1 / M)^{1/2}} \right|$ от волнового числа k

этого множителя. Положительные и отрицательные величины k соответствуют распространению волн как вправо, так и влево от центра зоны Бриллюэна.

Область независимых значений для волнового числа определяется в виде неравенств

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

и называется *первой зоной Бриллюэна* линейной решетки. Предположим, что k лежит вне первой зоны Бриллюэна, но волновое число имеет вид $k' = k - \frac{2\pi n}{a}$, где n — любое целое число, находящееся в этой зоне.

Отношение смещений двух соседних плоскостей атомных узлов можно записать как

$$\frac{u_{s+p+1}}{u_{s+p}} = e^{ika} = e^{i2\pi n} e^{i(ka-2\pi n)} = e^{i2\pi n} e^{ik'a} = e^{ik'a},$$

так как $e^{i2\pi n} = 1$. Таким образом, любое смещение атомов в любой плоскости описывается через волновой вектор (волновое число),

лежащий в первой зоне Бриллюэна. На границе первой зоны Бриллюэна ($\kappa = \pm\pi/a$) смещение плоскости s есть

$$u_s(\kappa = \pm\pi/a) = u_0 e^{\pm i s \pi} e^{-i \omega t} = u_0 (-1)^s e^{-i \omega t}.$$

Это выражение называется *уравнением стоячей волны*. При этом волна не движется ни влево, ни вправо, т. е. является стоячей.

Групповая скорость — это скорость переноса энергии в среде, определяемая выражением $v_g = d\omega(\vec{\kappa}) / d\kappa$. Для дисперсионного соотношения (4.11) групповая скорость определяется соотношением вида

$$v_g = \left(\frac{C_1 a^2}{M} \right)^{1/2} \cos \frac{\kappa a}{2}.$$

На границах первой зоны Бриллюэна в этом случае групповая скорость равна нулю, поскольку стоячая волна не переносит энергию.

Вычислим силовые постоянные из закона дисперсии, найденного экспериментально. В ряде экспериментов были обнаружены силовые взаимодействия между атомными плоскостями, отделенными друг от друга значительными межатомными расстояниями. Область действия сил — силовые константы C_p , можно определить из дисперсионного закона (4.10).

Умножим выражение (4.10) на $\cos r\kappa a$, где r — целое число, и проинтегрируем по κ в пределах первой зоны Бриллюэна.

В результате получим

$$\begin{aligned} M \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega^2(\vec{\kappa}) \cos r\kappa a \, d\kappa = \\ = 2 \sum_{p>0} C_p \int_{-\pi/a}^{\pi/a} [1 - \cos p\kappa a] \cos r\kappa a \, d\kappa = \frac{-2\pi C_r}{a}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

И далее

$$\begin{aligned} 2 \sum_{p>0} C_p \int_{-\pi/a}^{\pi/a} (1 - \cos p\kappa a) \cos r\kappa a \, d\kappa = \\ = -2 \sum_{p>0} C_p \left[\frac{\sin(r+p)\pi}{(r+p)a} + \frac{\sin(r-p)\pi}{(r-p)a} \right] = \begin{cases} 0, & p \neq r; \\ -\frac{2\pi C_r}{a}, & p = r, \end{cases} \end{aligned}$$

так как член с $r = p$ по правилу Лопиталя имеет вид

$$-2C_r \lim_{p \rightarrow r} \frac{\sin(r-p)\pi}{a(r-p)} = \frac{-2C_r}{a} \lim_{p \rightarrow r} \pi \cos \pi(r-p) = -\frac{2\pi C_r}{a}.$$

Из выражения (4.13) после переобозначения $r \rightarrow p$ получим окончательно

$$C_p = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega^2(\vec{k}) \cos pka \, dk.$$

Это соотношение выражает силовую постоянную для p -й атомной плоскости через *косинус-преобразование Фурье* от функции $\omega^2(\vec{k})$, которая определяется из данных эксперимента. Заметим, что метод определения силовых констант из закона дисперсии применим лишь для моноатомных кристаллических решеток.

4.4. Динамика решетки с двумя атомами в примитивной ячейке в приближении Борна–Кармана

В кристаллах, которые имеют несколько атомов в примитивной ячейке, спектр колебаний обладает рядом особенностей. Рассмотрим кристаллы, имеющие два атома в примитивной ячейке (структура NaCl и алмаза). Для каждого вида смещений атомов от положения равновесия (для продольных и поперечных волн) в дисперсионном законе, т. е. в зависимости $\omega(\vec{k})$, возникают 2 ветви колебаний атомов: акустическая и оптическая. Соответствующие элементарные возбуждения называются *акустическими* и *оптическими фононами*. Обозначим через LA и TA соответственно продольную и поперечную акустические ветви фононов, аналогично через LO и TO — продольную и поперечную оптические ветви фононов. Если примитивная ячейка содержит p атомов, то в дисперсионном законе для фононов возникает $3p$ ветвей: 3 акустические и $(3p - 3)$ оптические. Так, алмаз, у которого примитивная ячейка содержит два атома углерода, имеет шесть фононных ветвей: одна LA , одна LO , две TA и две TO .

Представим кубический кристалл, в котором атомы с массой M_1 образуют одну систему плоскостей, а атомы с массой M_2 —

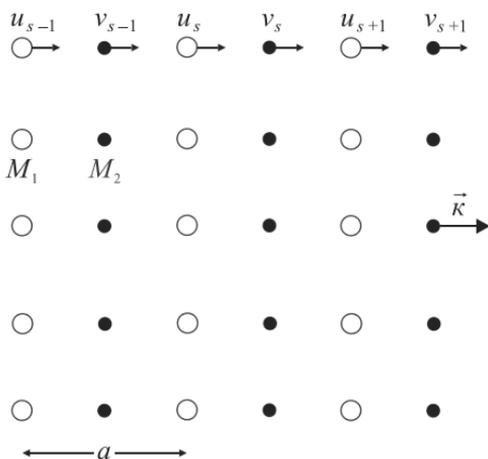


Рис. 4.6. Двухатомная кристаллическая структура с атомами массой M_1 и M_2 ; a — период повторяемости структуры вдоль направления волнового вектора \vec{k}

другую, расположенную между плоскостями первой системы (рис. 4.6). Эти атомы могут отличаться либо по массе, либо, при равенстве масс — по силовым постоянным. Будем рассматривать волны, распространяющиеся в направлении, для которого нормальная к нему плоскость содержит только один тип ионов. Такими направлениями являются, например, $[1\ 1\ 1]$ в структуре NaCl (ОЦК-решетка) и направление $[1\ 0\ 0]$ в структуре CsCl.

В атомной структуре параллельных плоскостей, изображенной на рис. 4.6, смежные плоскости связаны между собой силовой постоянной C . Смещения от положения равновесия атомов M_1 обозначены через u_{s-1} , u_s , u_{s+1} , аналогичные смещения атомов M_2 обозначены как v_{s-1} , v_s , v_{s+1} . Запишем уравнения движения атомов M_1 и M_2 , расположенных в двух смежных параллельных плоскостях, идентифицированных индексом s , в предположении, что каждая плоскость взаимодействует только с ближайшими соседними плоскостями и что силовые постоянные одинаковы для всех плоскостей, являющихся ближайшими соседями. Для схемы, представленной на рис. 4.6, имеем

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s); \quad M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s). \quad (4.14)$$

Решения этих уравнений найдем в форме бегущей волны с различными амплитудами u и v для чередующихся соседних параллельных плоскостей, т. е. положим, что

$$\begin{aligned} u_s &= ue^{i(ska-\omega t)}, \quad v_s = ve^{i(ska-\omega t)}; \\ u_{s+1} &= ue^{i[(s+1)ka-\omega t]}, \quad v_{s-1} = ve^{i[(s-1)ka-\omega t]}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Подстановка формул (4.15) в уравнения динамики кристаллической решетки (4.14) приводит к следующей системе однородных алгебраических уравнений относительно неизвестных амплитуд u и v :

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u &= C(1 + e^{-ika})v - 2Cu; \\ -\omega^2 M_2 v &= C(1 + e^{ika})u - 2Cv. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Эта система двух однородных уравнений имеет нетривиальное решение, если детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных u и v , равен нулю:

$$\det \begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-ika}) \\ -C(1 + e^{ika}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Такое условие приводит к следующему уравнению:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0. \quad (4.17)$$

Возьмем два предельных случая решений данного уравнения.

1. Случай больших длин волн ($ka \ll 1$). При этом $\cos ka \approx 1 - \frac{\kappa^2 a^2}{2}$, следовательно, решения уравнения (4.17) —

законы дисперсии, выглядят так:

$$\begin{cases} \omega^2 = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) & \text{— оптическая ветвь;} \\ \omega^2 = \frac{C}{2(M_1 + M_2)} \kappa^2 a^2 & \text{— акустическая ветвь.} \end{cases}$$

Область значений κ в первой зоне Бриллюэна описывается неравенствами

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

где a — период решетки.

2. Случай длин волн вблизи границ первой зоны Бриллюэна, когда $\kappa a = \pm \pi$. При этом уравнение (4.17) имеет следующие решения:

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1}; \quad \omega^2 = \frac{2C}{M_2}.$$

Для случая $M_1 > M_2$ на рис. 4.7 представлены законы дисперсии акустической и оптической ветвей спектра фононов в правой половине первой зоны Бриллюэна, когда $0 \leq \kappa \leq \frac{\pi}{a}$.

Для оптической ветви фононов в области длинных волн, когда $\kappa = 0$, из уравнений (4.16) получим $u = -(M_2/M_1)v$. Этот результат показывает, что атомы разных сортов при оптических колебаниях движутся навстречу друг другу, причем так, что центр их масс остается неподвижным.

Для акустической ветви фононов в области длинных волн, когда $\kappa = 0$, из уравнений (4.16) будем иметь $u = v$, т. е. атомы разных сортов движутся в одном направлении с одинаковыми амплитудами.

Из рис. 4.7 видно, что не существует решений уравнений (4.16) для волн, распространяющихся в двухатомной решетке, когда частоты упругих колебаний заключены в интервале между $(2C/M_1)^{1/2}$ и $(2C/M_2)^{1/2}$. Это особенность, проявляющаяся при распространении упругих волн в многоатомной решетке. В данной области частот не существует решений уравнений (IV.29) для вещественных значений волновых чисел κ и волновой вектор фононов является комплексной величиной, в результате чего любая волна с частотой, попадающей в запретную зону, сильно поглощается.

Термин «оптическая ветвь» фононного спектра возник вследствие того, что если вместо нейтральных атомов в узлах соседних параллельных плоскостей расположить ионы разного знака, то их движение в противоположных направлениях в случае больших длин волн можно вызвать электромагнитной световой волной. Для

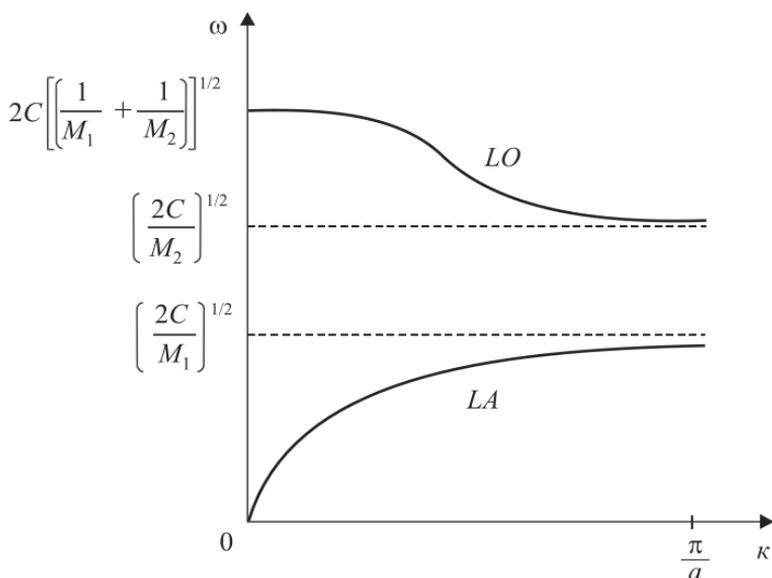


Рис. 4.7. Акустическая (LA) и оптическая (LO) фоновые ветви дисперсионного закона для двухатомной линейной кристаллической решетки

нижней кривой дисперсионного закона $\omega(k)$, изображенной на рис. 4.7, характерно то обстоятельство, что оба атома при $k \sim 0$ движутся как единое целое в одном направлении аналогично длинноволновым акустическим колебаниям. По этой причине нижняя кривая закона дисперсии $\omega(k)$ названа акустической ветвью фоновонного спектра двухатомной кристаллической решетки.

4.5. Нормальные колебания решетки кристалла

При рассмотрении динамики кристаллической решетки вместо колебаний отдельных атомов целесообразно рассматривать их коллективное колебательное движение в форме упругих волн, охватывающее все частицы кристалла. Такое коллективное движение называется *нормальным колебанием решетки*. Число нормальных продольных и поперечных колебаний, которые могут возникнуть в решетке, равно числу степеней свободы кристалла — $3N$, где N — число частиц, образующих кристалл.

Нормальные колебания решетки независимы друг от друга. На энергию этих колебаний влияет только частота ω и квантовые

числа n заполнения фоновых состояний. В состоянии теплового равновесия при температуре T средние значения квантовых чисел n определяются формулой Планка

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad (4.18)$$

которая является *функцией распределения фононов по частотам*. Величина $\langle n \rangle$ — среднее число фононов с энергией $\hbar\omega$, принадлежащих на одно квантовое состояние при данной температуре T .

Выведем функцию распределения Планка. Рассмотрим отношение числа гармонических осцилляторов N_{n+1} , находящихся в $(n+1)$ -возбужденном квантовом состоянии с энергией $\hbar\omega(n+1)$, к числу гармонических осцилляторов N_n , находящихся в n -квантовом состоянии с энергией $\hbar\omega n$, равное фактору Больцмана

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = e^{-\hbar\omega/\tau},$$

где $\tau = k_B T$.

Тогда отношение числа квантовых осцилляторов, находящихся в n -квантовом состоянии с энергией $\hbar\omega n$, к общему числу осцилляторов, находящихся во всех возможных квантовых состояниях с энергиями от нуля до бесконечности, есть

$$p(n) = \frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{e^{-n\hbar\omega/\tau}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/\tau}}. \quad (4.19)$$

Это выражение равно вероятности n -го квантового состояния с энергией осцилляторов $\hbar\omega n = E_n$. В формуле (4.19) под знаком суммы стоят числа осцилляторов N_s , находящихся в s -квантовом состоянии, характеризуемом энергией $s\hbar\omega = E_s$. Тогда, по правилам статистического усреднения дискретных величин, среднее число гармонических квантовых осцилляторов $\langle n \rangle$, находящихся во всех квантовых состояниях ($0 \leq s < \infty$), можно представить в следующем виде:

$$\langle n \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} s p(s) = \sum_{s=0}^{\infty} s \left[\frac{e^{-s\hbar\omega/\tau}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/\tau}} \right].$$

Если ввести обозначение $x = e^{-\hbar\omega/\tau} < 1$, то выражение

$$\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/\tau} = \sum_{s=0}^{\infty} x^s = \frac{1}{1-x}$$

является суммой членов бесконечно убывающей геометрической прогрессии со знаменателем $e^{-\hbar\omega/\tau} < 1$. При этом предполагается, что число гармонических квантовых осцилляторов равно числу квантовых состояний. В таком случае

$$\sum_{s=0}^{\infty} s e^{-s\hbar\omega/\tau} = \sum_{s=0}^{\infty} s x^s = x \frac{d}{dx} \sum_{s=0}^{\infty} x^s = x \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-x} \right) = \frac{x}{(1-x)^2}.$$

При температуре T среднее число фононов, находящихся во всех возможных возбужденных квантовых состояниях с частотами, кратными ω , оказывается равным

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1},$$

т. е. соответствует формуле (4.18).

При высоких температурах, когда выполнено условие $\hbar\omega \ll k_B T$, имеем $\langle n \rangle \approx k_B T / \hbar\omega$, т. е. $\hbar\omega \langle n \rangle = k_B T$ — классическое заполнение состояний. При низких температурах, когда $\hbar\omega \gg k_B T$, получим $\langle n \rangle = e^{-\hbar\omega/k_B T}$.

Опираясь на формулу Планка, Эйнштейн предложил модель кристалла, согласно которой каждый атом является гармоническим осциллятором с тремя степенями свободы, частотой ω и средней кинетической энергией $\langle n \rangle \hbar\omega$. Энергия всего кристалла, состоящего из N подобных атомов, равна

$$E = 3N \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}.$$

В таком случае теплоемкость при постоянном объеме подобной системы осцилляторов определяется по формуле

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{3Nk e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}.$$

При высоких температурах, когда $\hbar\omega \ll k_B T$, и, следовательно, в знаменателе

$$e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \approx \frac{\hbar\omega}{k_B T},$$

а в числителе

$$e^{\hbar\omega/k_B T} \approx 1,$$

для теплоемкости имеем $C_V = 3Nk_B$. Если $N = N_A$ — числу Авогадро, то модель Эйнштейна в области высоких температур приводит к известному эмпирическому закону Дюлонга и Пти для молярной теплоемкости: $C = 3R$, где R — молярная постоянная. В области низких температур ($\hbar\omega \gg k_B T$) согласно модели Эйнштейна теплоемкость определяется как $C_V \sim e^{-\hbar\omega/k_B T}$, тогда как эксперимент показывает, что теплоемкость многих, но не всех твердых тел имеет вид $C_V \sim T^3$ (см. гл. 9).

Как показано на рис. 4.7, в области больших длин волн ($ka \ll 1$) для оптической ветви фононного спектра, расположенного вблизи середины первой зоны Бриллюэна, характерно постоянство частоты колебаний, т. е. $\omega = \text{const}$, что использовано в модели Эйнштейна. Поэтому при оценке вклада в суммарную теплоемкость фононного спектра данную модель обычно применяют для оптической ветви колебаний решетки.

Различия между нормальными колебаниями акустической и оптической ветвей фононного спектра лучше всего видны на примере нормальных колебаний двухатомной кристаллической решетки (рис. 4.8). На этом рисунке изображена одномерная цепочка (4.8, а), состоящая из атомов двух сортов, чередующихся друг с другом и имеющих массы M и m . В такой цепочке возможны два типа колебаний [9]. Колебания атомов, показанные на рис. 4.8, б, ничем не отличаются от колебаний атомов однородной цепочки: соседние атомы колеблются в одной фазе и при стремлении волнового вектора \vec{k} к нулю частота их колебаний $\omega_{ак} = 0$. Такие колебания называются *акустическими нормальными*, так как они включают в себя весь спектр звуковых (упругих) колебаний решетки. Эти колебания дают основной вклад в определение тепловых свойств кристаллов — теплоемкости, теплопроводности, термического расширения.

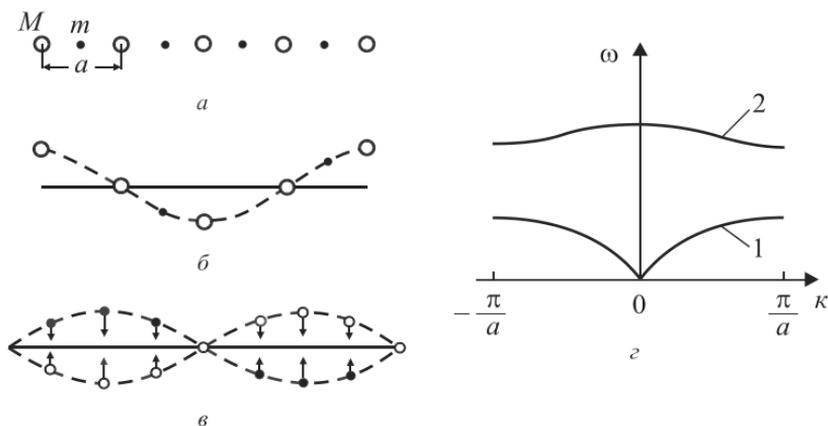


Рис. 4.8. Схемы нормальных колебаний в двухатомной кристаллической решетке, когда массы атомов различны — M и m

В случае нормальных колебаний, изображенных на рис. 4.8, ν , соседние атомы колеблются в противоположных фазах. Эти колебания можно рассматривать как колебания друг относительно друга двух подрешеток из однородных атомов вставленных одна в другую. Их называют *оптическими нормальными* колебаниями.

На рис. 4.8, ε показаны дисперсионные кривые для акустических (1) и оптических (2) нормальных колебаний цепочки атомов двух сортов.

Для акустических нормальных колебаний частота растет с ростом волнового вектора $\vec{\kappa}$ и достигает максимума при $\kappa = \pm\pi/a$ (на границах первой зоны Бриллюэна). Для оптической ветви ω_{\max} имеет место при $\kappa = 0$, ω_{\min} — при $\kappa = \pm\pi/a$.

4.6. Спектр нормальных колебаний решетки кристалла

Одной из основных проблем теории колебаний кристаллической решетки является распределение нормальных колебаний по частотам. Рассмотрим простейшие колебания линейной цепочки атомов. Длины волн нормальных колебаний, которые могут возникнуть в такой цепочке, равны

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad (n = 1, 2, 3, \dots, N), \quad (4.20)$$

где N — число атомов в одномерной цепочке; L — длина цепочки (размер кристалла). Если считать, что колебанию атомов с длиной волны λ_n , определяемой формулой (4.20), соответствует одно нормальное колебание всей кристаллической решетки, то значит, число нормальных колебаний в кристаллической одномерной цепочке будет равно $Z = n = \frac{2L}{\lambda_n}$. Число нормальных колебаний в

кристалле с объемом $V = L^3$ (куб с ребром L) имеет вид $Z = \frac{(2L)^3}{\lambda^3}$.

Более точный расчет числа нормальных колебаний с учетом квантования координатно-импульсного фазового пространства Гильберта дает выражение

$$Z = \frac{4\pi V}{\lambda^3}.$$

Действительно, полный координатно-импульсный фазовый объем для нормальных колебаний, распадающихся на фононы с квазиимпульсом $p = \hbar k$ и спином $s = 1$, с учетом их поляризации $g = 2s + 1 = 3$, есть $\Gamma = gV \frac{4\pi}{3} \hbar^3 k^3$.

Поскольку объем элементарной ячейки в фазовом пространстве Гильберта равен $(2\pi\hbar)^3$, то полное число таких ячеек в фазовом объеме Γ , в котором сосредоточены все нормальные колебания с длинами волн вплоть до λ определяется как

$$Z = \frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi V}{\lambda^3},$$

где $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Известно, что $\lambda = \frac{2\pi v_s}{\omega}$, где v_s — скорость звука в кристалле, поэтому для Z получаем выражение

$$Z = \frac{V\omega^3}{2\pi^2 v_s^3}. \quad (4.21)$$

После дифференцирования выражения (4.21) по ω будем иметь число нормальных колебаний, заключенных в интервале от ω до $\omega + d\omega$:

$$dZ = g(\omega)d\omega = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v_s^3},$$

где функция

$$g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \quad (4.22)$$

определяет плотность заполнения спектрального отрезка частот $d\omega$ нормальными колебаниями. Иначе говоря, функция $g(\omega)$ есть **частотный спектр нормальных колебаний решетки кристалла**, или функция распределения нормальных колебаний по частотам. Поскольку общее число нормальных колебаний в кристаллической решетке равно $3N$ (число степеней свободы атомов кристалла), то функция $g(\omega)$ отвечает условию нормировки

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = 3N, \quad (4.23)$$

где ω_D — максимальная частота, ограничивающая спектр этих колебаний сверху (см. далее).

Из уравнений (4.22) и (4.23) получаем $\frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 v_s^3} = 3N$, откуда нахо-

дим выражение для предельно возможной частоты нормальных колебаний в кристаллической решетке:

$$\omega_D = v_s (6\pi^2 n)^{1/3}. \quad (4.24)$$

Частота ω_D называется *характеристической дебаевской частотой*. Соответствующая ей температура $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ есть *характеристическая температура Дебая* [10, 11]. Далее в табл. 4.1 представлены значения температуры Дебая для некоторых химических элементов и соединений [6].

Таблица 4.1

**Характеристические температуры Дебая
для некоторых химических элементов и их соединений**

Элемент	Θ_D , К	Элемент	Θ_D , К	Элемент	Θ_D , К
Be	1160	Fe	467	Al	418
Mg	406	Co	445	In	109
Ca	219	Ni	450	Tl	89
La	132	Pd	275	C (алмаз)	1910
Ti	278	NaCl	320	Si	651
		KCl	227	Ge	336

При температуре Дебая в твердом теле возбуждается весь спектр нормальных колебаний, включая колебания с максимальной частотой ω_D . Поэтому дальнейшее повышение температур ($T > \Theta_D$) не может вызвать появления новых нормальных колебаний. Действие температуры в этом случае сводится лишь к увеличению степени возбуждения каждого нормального колебания, приводящего к возрастанию его энергии. Температуры $T > \Theta_D$ принято называть высокими.

Подстановка выражения (4.24) в формулу (4.22) дает следующий вид функции распределения нормальных колебаний:

$$g(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}.$$

4.7. Функция распределения фононов по энергиям

Каждое нормальное колебание несет с собой энергию и импульс. Энергия одного нормального колебания решетки равна энергии осциллятора, колеблющегося с частотой, равной частоте нормального колебания. Такие осцилляторы называются *нормальными*. Обозначим энергию i -го нормального колебания с частотой ω_i через $E_{\text{инк}}$. Полная энергия кристалла, в котором возбуждены все $3N$ нормальных колебаний, равна $E = \sum_{i=1}^{3N} E_i$. С другой стороны, полная

энергия кристалла, состоящего из N атомов, совершающих связанные колебания, равна энергии $3N$ независимых нормальных линей-

ных гармонических осцилляторов. Поэтому система из N колеблющихся атомов эквивалентна набору из $3N$ нормальных осцилляторов, и *средняя энергия системы равна средней энергии $3N$ нормальных осцилляторов.*

Каждый осциллятор представляет собой одно нормальное колебание решетки, в котором участвуют все атомы кристалла, колеблющиеся с одной и той же частотой ω . Энергию квантового гармонического осциллятора, находящегося на уровне n , можно представить в виде

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega,$$

где $\hbar\omega/2$ — нулевая энергия.

На рис. 4.9 показан энергетический спектр линейного гармонического осциллятора. Он состоит из совокупности дискретных уровней, отстоящих друг от друга на величину $\hbar\omega$. Минимальная порция энергии, которую может поглотить или испустить решетка при тепловых колебаниях, соответствует переходу осциллятора с данного энергетического уровня на ближайший соседний уровень. С энергетической точки зрения эта порция, или квант, энергии тепловых колебаний решетки является *фононом*.

При распространении фононы образуют поле упругих волн, заполняющих кристалл, — *фононный газ*. Фононы обладают энергией E , а их среднее число с этой энергией при температуре T соответственно равно

$$\langle n \rangle = f(E) = \frac{1}{e^{E/k_B T} - 1}.$$

В зависимости от степени теплового возбуждения или иных факторов может испускаться или поглощаться то или иное количество фононов. Так, если нормальное колебание возбуждено до 3-го уровня (см. рис. 4.9), то его энергия определяется как $E_3 = \frac{7}{2} \hbar\omega$. При этом можно считать, что данное нормальное колебание «порождает» фонона с энергией $\varepsilon_{\text{ф}} = \hbar\omega$ и один фонон с энергией $\hbar\omega/2$.

На рис. 4.10 представлена функция распределения $f(E)$ фононов по энергиям. Заметим, что при данной температуре T в кристалле

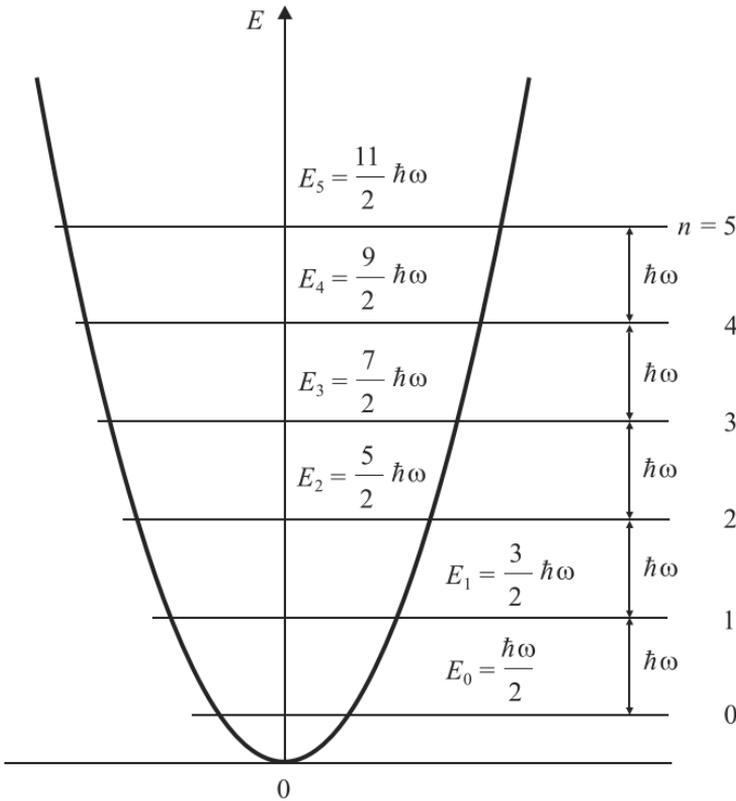


Рис. 4.9. Энергетический спектр линейного гармонического осциллятора

возбуждены все нормальные колебания с энергией $\hbar\omega \lesssim k_B T$, а колебания с более высокими частотами $\hbar\omega > k_B T$ практически не возбуждаются. Это показывает также рис. 4.11, на котором представлен энергетический спектр нормальных колебаний, возбуждаемый тепловой энергией $k_B T$ [6]. На этом рисунке горизонтальными штрихами изображены энергетические уровни нормальных колебаний, соответствующие частотам $\omega_1 = \frac{k_B T}{8\hbar}$; $\omega_2 = \frac{k_B T}{4\hbar}$; $\omega_3 = \frac{k_B T}{2\hbar}$; $\omega_4 = \frac{k_B T}{\hbar}$; $\omega_5 = \frac{2k_B T}{\hbar}$. Пунктиром показан энергетический уровень, отвечающий энергии $k_B T$.

Из рис. 4.11 видно, что при данной температуре T нормальные колебания с частотой ω_1 возбуждены до 8-го уровня. Это означает,

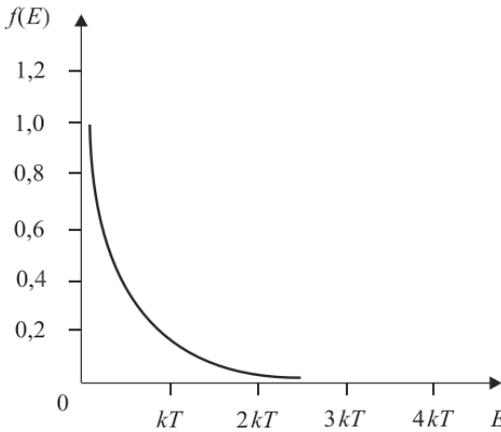


Рис. 4.10. Распределение фононов $f(E)$ по энергиям (функция Бозе–Эйнштейна)

что одно нормальное колебание с частотой ω_1 «порождает» в среднем 8 одинаковых фононов с энергией $\hbar\omega_1 = k_B T / 8$ каждый.

Нормальное колебание с частотой ω_2 возбуждено до 4-го уровня, порождая при этом 4 фонона с энергией $\hbar\omega_2 = k_B T / 4$; нормальное колебание с частотой ω_3 возбуждено до 2-го уровня, что соответствует рождению двух фононов с энергией $\hbar\omega_3 = k_B T / 2$; наконец, нормальное колебание с частотой ω_4 возбуждено до 1-го уровня, что эквивалентно появлению одного фонона с энергией $\hbar\omega_4 = k_B T$.

Первый уровень нормального колебания с частотой ω_5 требует для своего возбуждения энергии $2k_B T$, поэтому при температуре T оно появиться не может. Аналогично практически не могут возбуждаться и другие нормальные колебания с более высокими энергиями (более высокими частотами).

Следовательно, приближенно можно считать, что при данной температуре $T < \Theta_D$ в твердом теле возбуждаются нормальные колебания с частотами вплоть до частоты ω , которой соответствует квант фонона $\hbar\omega = k_B T$.

Функция распределения фононов $f(E)$ определяет среднее число фононов, приходящихся на квантовое состояние, которого характе-

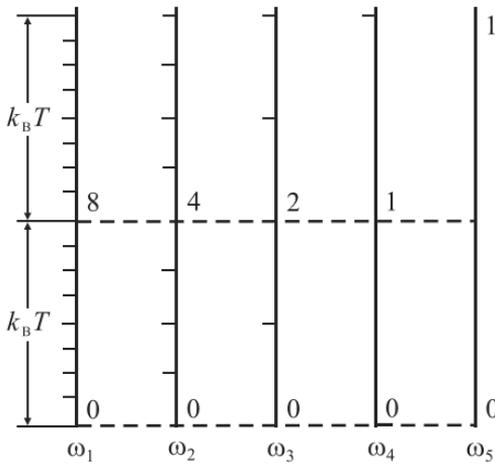


Рис. 4.11. Энергетические спектры нормальных колебаний, порождающих фононы с частотами ω_1 – ω_5

ризуется энергией $\varepsilon_\phi = \hbar\omega$ при данной температуре T . Поэтому среднюю энергию возбужденного нормального колебания с частотой ω при заданной температуре T можно записать в виде следующей формулы:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)}. \quad (4.25)$$

Задачи

Задача 4.1. Определить число нормальных колебаний решетки металлического индия при температуре $T = 50$ К в единице объема $V = 1$ м³. Плотность металлического индия $\rho_{\text{In}} = 7,31 \cdot 10^3$ кг/м³, температура Дебая $\Theta_D = 10^9$ К.

Решение. Число нормальных колебаний в объеме V при температуре T находится по формуле

$$Z = \frac{V\omega^3}{2\pi^2 v_s^3},$$

а скорость звука v_s — из уравнений

$$\omega_D = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar}; \quad \omega_D = v_s (6\pi^2 n_0)^{1/3},$$

где $n_0 = \frac{N_A \rho_{\text{In}}}{\mu_{\text{In}}} = 4 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ — плотность атомов в единице объема; $\mu_{\text{In}} = 115 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ — молярная масса индия; $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ — число Авогадро.

Имеем $v_s \cong 1,03 \cdot 10^3 \text{ м/с}$.

Частота нормальных колебаний ω определяется из соотношения

$$\hbar\omega = k_B T.$$

Откуда $\omega = 6,9 \cdot 10^{12} \text{ рад/сек}$.

В результате получим число нормальных колебаний в единице объема металлического индия при температуре $T = 50 \text{ К}$:

$$Z = \frac{V\omega^3}{2\pi^2 v_s^3} \approx 1,6 \cdot 10^{28}.$$

Задача 4.2. Вычислить число нормальных колебаний в кристалле бериллия объемом $V = 1 \text{ см}^3$ для спектра частот, соответствующих температурам $0 < T < 0,1 \Theta_D$. Температура Дебая для бериллия $\Theta_D = 1160 \text{ К}$. Скорость звука в бериллии принять равной $v_s = 1,2 \cdot 10^4 \text{ м/сек}$.

Решение. Число нормальных колебаний в указанном интервале [см. формулу (4.21)] оценивается согласно выражению

$$Z = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{0,1\Theta_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{k_B \Theta_D}{\hbar v_s} \right)^3 \cdot 10^{-3} \approx 1,2 \cdot 10^{20}.$$

Задача 4.3. Найти скорость распространения упругих колебаний и диапазон длин волн в металлическом индии (температура Дебая $\Theta_D = 10^9 \text{ К}$). Принять, что металлический индий — элемент куба с ребром $L = 1 \text{ см}$, межатомное расстояние $a = 3 \text{ \AA}$, плотность индия $\rho_{\text{In}} = 7,31 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение. В металлическом индии скорость распространения упругих колебаний (скорость звука v_s) связана с частотой Дебая и плотностью атомов n_0 соотношением

$$\omega_D = v_s (6\pi^2 n_0)^{1/3},$$

где $\omega_D = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar}$; $n_0 = \frac{N}{V} = \frac{N_A \rho_{\text{In}}}{\mu_{\text{In}}}$.

Для металлического индия $n_0 = 4,0 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ и скорость упругих колебаний $v_s = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar(6\pi^2 n_0)^{1/3}} \approx 1,03 \cdot 10^3 \text{ м/с}$.

Возможные длины волн нормальных колебаний, учитывая, что элементарная ячейка индия тетрагональная, со средним межатомным расстоянием $a = 3 \text{ \AA}$, определяются по формуле

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \left(n = 1, 2, 3, \dots, N_L = \frac{L}{a} \right)$$

и изменяются в пределах от $\lambda_{\min} = 2a = 6 \text{ \AA}$ до $\lambda_{\max} = 2L = 2 \text{ см}$.

Задача 4.4. В некотором кристалле при температуре $T = 100 \text{ К}$ рождаются нормальные колебания, при каждом испускается 8 фононов частоты ω_1 . Определить энергию рождаемых фононов и среднюю энергию возбуждаемого нормального колебания с частотой ω_1 при заданной температуре, а также полное число рождаемых нормальных колебаний, если объем кристалла $V = 1 \text{ см}^3$, температура Дебая $\Theta_D = 1000 \text{ К}$, скорость упругих колебаний $v_s = 10^4 \text{ м/с}$.

Решение. Энергия рождаемых фононов $\hbar\omega_1 = k_B T / 8$. Средняя энергия нормального колебания с частотой ω_1 при данной температуре равна [см. формулу (4.25)]

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega_1}{e^{\hbar\omega_1/k_B T} - 1} \approx 1,38 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}.$$

Число возникающих нормальных колебаний в кристалле при его нагревании до $T = 0,1 \Theta_D$ находится как (см. задачу 4.2)

$$Z = \frac{V \cdot 10^{-3}}{2\pi^2} \left(\frac{k_B \Theta_D}{\hbar v_s} \right)^3 \approx 1,3 \cdot 10^{20}.$$

Глава 5

Тепловые свойства твердых тел

5.1. Теплоемкость твердого тела. Области низких и высоких температур

Тепловая энергия любого твердого тела складывается из энергии нормальных колебаний решетки и энергии электронного газа (в тех случаях, когда он существует, например в металлах).

Рассмотрим распределение тепловой энергии в материалах, где нет электронного газа и все тепловые процессы связаны с возникновением и аннигиляцией тепловых колебаний решетки кристалла. Число нормальных колебаний, приходящихся на частотный интервал $d\omega$, согласно модели нормальных колебаний (4.22) равно $g(\omega)d\omega$. Учитывая, что средняя энергия нормального колебания частоты ω равна $\langle E \rangle = \hbar\omega[e^{\hbar\omega/k_B T} - 1]^{-1}$, получим суммарную энергию нормальных колебаний с частотами, заключенными в интервале от ω до $\omega + d\omega$, в виде $dE_{\text{lat}} = \langle E \rangle g(\omega)d\omega$ (индекс *lat* от англ. *lattice* — решетка). Проинтегрировав выражение по всему спектру частот нормальных колебаний от нуля до максимального значения ω_D , получим в результате полную энергию тепловых колебаний кристаллической решетки твердого тела:

$$E_{\text{lat}} = \int_0^{\omega_D} \langle E \rangle g(\omega) d\omega. \quad (5.1)$$

Теплоемкость твердого тела при постоянном объеме $V = \text{const}$ выражает изменение тепловой энергии кристалла при изменении температуры тела на 1 К и согласно положениям термодинамики определяется как

$$C_V = \left(\frac{dE_{\text{lat}}}{dT} \right)_V.$$

Основной вопрос теории теплоемкости твердого тела — это определение ее зависимости от температуры, т. е. установление явного вида функции $C_V(T)$. Исследуем эту функцию в предельных случаях низких ($T \ll \Theta_D$) и высоких ($T \gg \Theta_D$) температур, где Θ_D — температура Дебая.

Область низких температур. В этой области возбуждаются в основном низкочастотные нормальные колебания, кванты энергии которых определяются неравенством $\hbar\omega \ll k_B T$. Их среднюю энергию можно определить разложением $\langle E \rangle$ по малому параметру $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$ с сохранением лишь первых двух членов разложения: $\langle E \rangle = k_B T$. Следовательно, в области низких температур средняя энергия каждого нормального колебания растет прямо пропорционально абсолютной температуре кристалла

$$\langle E \rangle \sim T.$$

Этот рост энергии обусловлен тем, что с повышением температуры происходит увеличение энергии возбужденного нормального колебания с частотой ω . Однако помимо этого в области низких температур малое повышение ω вызывает возбуждение новых нормальных колебаний с более высокими частотами. Общее число таких новых нормальных колебаний Z можно вычислить, считая, что при данной температуре T возбуждаются все нормальные колебания с частотами от нуля до $\omega = k_B T/\hbar$:

$$Z = \int_0^{k_B T/\hbar} g(\omega) d\omega = 3N \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \sim T^3,$$

т. е. с повышением температуры число возбужденных нормальных колебаний растет пропорционально T^3 :

$$Z = \text{const } T^3, \text{ где } \text{const} = 3N\Theta_D^{-3}.$$

Таким образом, в области низких температур ($T \ll \Theta_D$) энергия кристалла с повышением температуры увеличивается вследствие действия двух факторов:

1) роста средней энергии нормального колебания частоты ω из-за повышения интенсивности возбуждения этого колебания, когда $\langle E \rangle \sim T$;

2) роста числа возбужденных нормальных колебаний решетки кристалла, в результате которого $E_{\text{lat}} \sim T^4$.

Используя соотношение (5.1) для энергии нормальных колебаний решетки кристалла и учитывая, что $g(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}$, получим

$$E_{\text{lat}} = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \text{ Введя новую переменную } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \text{ и заме-}$$

нив температуру Θ_D соотношением $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$, энергию решетки

всего кристалла выразим как

$$E_{\text{lat}} = 9Nk\Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

В области низких температур при $T \rightarrow 0$ верхний предел интеграла можно приравнять к ∞ . Тогда, используя известное соотношение $\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$, получим окончательно

$$E_{\text{lat}} = \frac{3\pi^4}{5} Nk_B \Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \sim T^4.$$

Продифференцировав $E_{\text{lat}}(T)$ по T , будем иметь для теплоемкости кристалла в области низких температур известный закон Дебая:

$$C_V(T) = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \sim T^3.$$

Область высоких температур. В этой области возбуждены все нормальные колебания решетки, и дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению их числа. Поэтому изменение энергии твердого тела может происходить лишь за счет повышения степени возбуждения нормальных колебаний, приводящего к увеличению их средней энергии $\langle E \rangle$. Для высоких температур ($T > \Theta_D$) имеем условие $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$, с учетом которого $e^x \approx 1 + x$.

Тогда выражение (5.1) для энергии кристаллической решетки сводится к вычислению интеграла

$$E_{\text{lat}}(T) = 9Nk_B \Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 3Nk_D T.$$

Теплоемкость кристалла в этой области равна $C_V = \left(\frac{dE_{\text{lat}}}{dT} \right)_V = 3Nk_B = \text{const}$. Для одного моля $N = N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, $N_A k_B = R = 8,31$ Дж/(моль · К). Поэтому для области высоких температур получим хорошо известный из классической физики закон Дюлонга и Пти:

$$C_V = 3R \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Зная температурную зависимость $E_{\text{lat}}(T)$, можно установить зависимость концентрации фононного газа от температуры. Так, в области низких температур выполняется соотношение $E_{\text{lat}}(T) \sim T^4$, а энергия одного фонона $\hbar\omega = kT \sim T$. В результате концентрация фононов пропорциональна кубу абсолютной температуры $n_{\text{ф}} \sim T^3$.

В области же высоких температур, когда энергия колебаний решетки пропорциональна температуре $E_{\text{lat}}(T) \sim T$, а максимальная энергия фононов равна $\varepsilon_{\text{max}} = \hbar\omega_D$, концентрация фононного газа оказывается пропорциональной абсолютной температуре кристалла, т. е. $n_{\text{ф}} \sim T$.

Между областями низких и высоких температур находится область, где происходит постепенный переход от закона Дебая к закону Дюлонга и Пти.

Итак, имеем следующую физическую картину. В области низких температур ($T \ll \Theta_D$) энергия кристаллического тела с повышением температуры также повышается под действием двух механизмов: роста степени возбуждения каждого нормального колебания, т. е. роста их средней энергии $\langle E \rangle \sim T$, и вследствие включения в действие все новых и новых нормальных колебаний. В результате энергия кристаллической решетки растет пропорционально T^4 , а теплоемкость кристалла увеличивается пропорционально T^3 (закон Дебая). По мере приближения к температуре Дебая действие второго механизма постепенно уменьшается и зависимость энергии решетки $E_{\text{lat}}(T)$ от температуры ослабевает, что вызывает отклонение от закона Дебая.

При температурах Дебая, когда $T = \Theta_D$, возбужден уже весь частотный спектр нормальных колебаний решетки, поэтому второй механизм роста энергии кристалла полностью выключен, первый же продолжает действовать, вызывая увеличение энергии кристалла, пропорциональное первой степени абсолютной температуры, т. е. $E_{\text{lat}}(T) \sim T$. По этой причине теплоемкость кристалла C_V в области высоких температур не зависит от температуры, что согласуется с законом Дюлонга и Пти.

5.2. Теплоемкость электронного газа.

Ангармонические взаимодействия в кристаллах

В отличие от диэлектриков и полупроводников, в металлах помимо ионов, образующих решетку и колеблющихся около положения равновесия, имеются свободные электроны, число которых в единице объема равно числу атомов. Поэтому теплоемкость металла складывается из теплоемкости решетки и теплоемкости электронного газа: $C_V = C_{\text{lat}} + C_e$.

Если бы электронный газ в металлах был подобен классическому идеальному одноатомному газу, то каждый электрон обладал бы средней энергией теплового движения $\frac{3}{2}kT$. Энергия электронного газа, заключенного в одном моле, была бы равна $E_e = N_A \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}RT$, а теплоемкость $C_e = \frac{dE_e}{dT} = \frac{3}{2}R$. Общая теплоемкость металла в области *высоких температур* должна быть равной $C_V = C_{\text{lat}} + C_e = 3R + \frac{3}{2}R \approx 37 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Опыт однако показывает, что при $T > \Theta_D$ в металлах, как и в диэлектриках, выполняется закон Дюлонга и Пти, согласно которому молярная теплоемкость при постоянном объеме равна $C_V \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Это обстоятельство свидетельствует о том, что электронный газ не вносит заметного вклада в теплоемкость металлов. Подобное явление объясняет квантовая теория, согласно которой электронный газ является вырожденным и описывается квантовой статистикой Ферми–Дирака. При повышении температуры металла тепловое возбуждение испытывают не все электроны, а лишь незначительная их доля ΔN , расположенная не-

посредственно у уровня Ферми. Число таких электронов, подверженных температурному воздействию, оценивается из уравнения

$$\Delta N \approx \frac{k_B T}{2E_F},$$

где E_F — энергия Ферми.

Так, для меди при $T = 300$ К и $E_F = 7$ эВ относительная доля возбужденных электронов равна $\frac{\Delta N}{N} = 0,002$, т. е. меньше 1% от общего числа электронов проводимости.

Каждый электрон при термическом возбуждении поглощает энергию порядка $k_B T$. При этом энергия, поглощаемая всем электронным газом, оказывается равной

$$E_e = k_B T \Delta N = \frac{N(k_B T)^2}{2E_F}.$$

Теплоемкость электронного газа при этом процессе имеет вид

$$C_{Ve} = \left(\frac{dE_e}{dT} \right) \approx N \frac{k_B^2 T}{E_F}.$$

Строгий квантово-механический расчет дает следующее выражение для теплоемкости электронного газа:

$$C_{Ve} = \pi^2 N \frac{k_B^2 T}{2E_F}. \quad (5.2)$$

В результате сравнения формулы (5.2) с выражением для электронной теплоемкости, предлагаемым классической физикой, при $N = N_A$ получим

$$\frac{C_{Ve}}{C_e} \approx \pi \frac{k_B T}{E_F},$$

что для температур $T \sim 300$ К составляет величину

$$C_{Ve} \leq 0,01 C_e.$$

Следовательно, согласно положениям квантовой физики доля электронной теплоемкости по сравнению с классическими представлениями составляет ничтожную долю (не более 1%). Поэтому теплоемкость металла определяется теплоемкостью кристаллической решетки. Эта особенность характерна для *высоких температур*.

Иначе обстоит дело в области *низких температур*, близких к абсолютному нулю. В этой области теплоемкость кристаллической решетки падает пропорционально T^3 и вблизи абсолютного нуля может оказаться столь малой, что основной вклад в теплоемкость металла будет давать электронный газ, для которого $C_{Ve} \sim T$.

В качестве примера на рис. 5.1 показана температурная зависимость решеточной C_{Vlat} и электронной C_{Ve} теплоемкостей сплава, содержащего 20% ванадия и 80% хрома, который имеет температуру Дебая $\Theta_D = 500$ К [6]. Из этого рисунка видно, что вблизи абсолютного нуля температуры теплоемкость электронного газа выше теплоемкости кристаллической решетки ($C_{Vlat} < C_{Ve}$). Знак этого неравенства сохраняется вплоть до отношения температур $T/\Theta_D \approx 0,002$. Однако уже при отношении, равном 0,05, теплоемкость сплава определяется в основном его решеточной частью ($C_{Vlat} = 10C_{Ve}$).

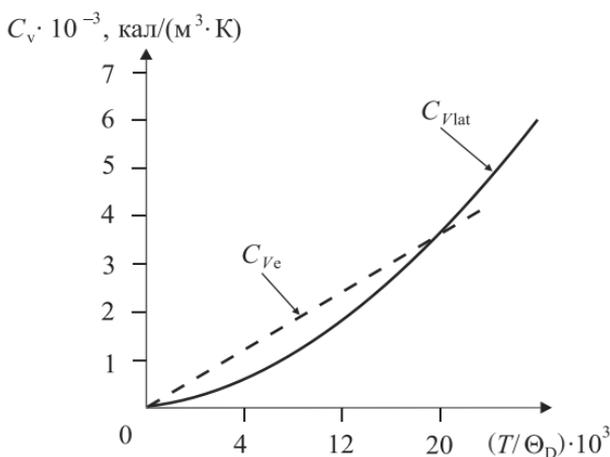


Рис. 5.1. Сравнение теплоемкостей кристаллической решетки и электронного газа в области температур $0,004\Theta_D < T < 0,02\Theta_D$

Ранее при рассмотрении теории колебаний решетки кристалла в выражении для потенциальной энергии взаимодействия двух соседних атомов учитывались квадратичные по межатомным смещениям члены разложения. Построенная при подобном ограничении дина-

мическая теория колебаний называется *гармоническим приближением*. Использование этой теории приводит к следующим выводам.

1. Тепловое расширение кристаллов отсутствует.
2. Адиабатические и изотермические константы соответственно равны между собой.
3. Упругие константы не зависят от давления и температуры.
4. Теплоемкость кристалла при высоких температурах становится постоянной.
5. Две упругие волны в кристаллической решетке (две фоновые ветви) не взаимодействуют между собой, отдельная волна с течением времени не распадается на другие волны и не изменяет своей формы.

В реальных кристаллах ни одно из этих утверждений не выполняется. Это обусловлено тем, что в гармоническом приближении не учитываются явления *ангармонизма*, связанные с членами более высокого порядка малости, чем квадратичные, в разложении потенциальной энергии взаимодействия двух атомов по межатомным смещениям. Например, трехфононные процессы, играющие ключевую роль при явлении теплопроводности в кристаллах, обусловлены кубическими членами в такого рода разложениях.

Демонстрацией ангармонических эффектов могут служить эксперименты в кристалле молибдена, в котором пучок продольных фононов с частотой 9,2 Гц взаимодействует с параллельным пучком таких же фононов частоты 9,18 Гц. В результате образуется третий пучок фононов с частотой $\omega_3 = 9,20 + 9,18 = 18,38$ Гц. В подобном примере трехфононных процессов выполняются законы сохранения энергии ($\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$) и импульса ($k_1 + k_2 = k_3$) [9].

5.3. Уравнение теплопроводности. Тепловое сопротивление решетки кристалла, его связь с процессами переброса. *N*- и *U*-процессы передачи импульса в кристаллической решетке

При изучении тепловых свойств твердых тел большое значение имеет вопрос распространения тепловой энергии [13–16]. Процесс распространения по своей физической сущности аналогичен диффузному, т. е. случайному, процессу, а потому связан с явлением так называемого теплового сопротивления.

При своем распространении носители энергии испытывают многократные столкновения с кристаллическими узлами решетки и многочисленными дефектами ее структуры, имеющими место в реальных кристаллах. Если бы носители энергии распространялись в среде без столкновений, то тепловой поток зависел бы от разности температур на границах пространства, в котором распространяется тепловая энергия. Опыт показывает, что на самом деле поток тепловой энергии Q (количество тепловой энергии, проходящей в единицу времени через поперечное сечение единичной площади, расположенное перпендикулярно направлению распространения тепла) пропорционален градиенту температуры. Для длинного стержня, вдоль оси которого происходит распространение тепловой энергии, **уравнение теплопроводности** можно записать в виде (рис. 5.2):

$$Q = k \frac{dT}{dx},$$

здесь k — коэффициент теплопроводности; $\frac{dT}{dx}$ — градиент температуры.

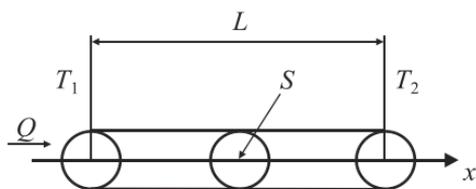


Рис. 5.2. Модель стержня длины L и поперечного сечения S , вдоль оси x которого происходит распространение тепловой энергии Q : T_1 и T_2 — температуры на левом и правом торцах стержня

Распространение тепловой энергии фоновым газом в диэлектриках рассмотрел Дебай [17]. При определении коэффициента теплопроводности им была использована аналогия с кинетической теорией газов, согласно которой данный коэффициент можно представить как

$$k = \frac{1}{3} C_V \langle v \rangle \ell, \quad (5.3)$$

где с учетом применения к твердой фазе C_V — теплоемкость единицы объема фоновый газ; $\langle v \rangle$ — средняя скорость движения

фононов вдоль выбранного направления; ℓ — средняя длина свободного пробега фононов.

Средняя длина свободного пробега фононов определяется двумя факторами: геометрическим рассеянием и рассеянием фононов на фононах.

Если предположить, что силы взаимодействия между атомами в кристалле чисто гармонические, то фонон-фононные столкновения не рассматриваются, так как в этом случае потенциальная энергия взаимодействия предполагает наличие упругих сил, которые исключают прямое столкновение квазичастиц.

Тогда средняя длина свободного пробега фононов определяется только их отражением от граничных поверхностей кристалла или рассеянием на дефектах решетки — так называемом геометрическим рассеянием.

Если же силы взаимодействия между атомами в кристалле представляются в ангармоническом приближении, то между фононами возникает взаимодействие, которое ограничивает среднюю длину свободного пробега фононов и обуславливает существование некоего сопротивления распространению тепловой энергии в кристалле. Таким образом, возникающее тепловое сопротивление вызвано взаимодействием (рассеянием) фононов в кристалле.

Эксперимент показывает, что при высоких температурах средняя длина свободного пробега фононов ℓ обратно пропорциональна абсолютной температуре: $\ell \sim 1/T$. Действительно, в области высоких температур среднее число возбуждаемых нормальными колебаниями кристаллической решетки фононов в единице объема прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$\langle n \rangle \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega_D}.$$

Поскольку частота столкновений фононов обратно пропорциональна средней длине свободного пробега: $\nu \sim 1/\ell$, и прямо пропорциональна среднему числу возбуждаемых при данной температуре фононов: $\nu \sim \langle n \rangle \sim T$, то средняя длина свободного пробега фононного газа обратно пропорциональна температуре кристалла: $\ell \sim 1/T$.

Для существования теплопроводности в кристаллах необходим механизм, обеспечивающий локальное тепловое равновесие в распределении фононов. Без такого механизма нельзя говорить о тепловом равновесии фононов при температуре T_1 на одном конце кристалла и температуре T_2 на другом. Таким образом, для реализации процесса переноса тепловой энергии в кристалле нужен механизм, обеспечивающий при конечном значении коэффициента k локальное равновесие фононного газа.

Столкновения фононов со статическими дефектами или границами кристалла сами по себе не обеспечивают установления теплового равновесия, поскольку не изменяют энергии отдельных фононов: фононная частота до рассеяния (столкновения) равна частоте фонона после рассеяния. Трехфононные процессы, т. е. столкновения двух фононов с образованием третьего, когда при столкновении волновой вектор сохраняется: $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$, тоже не приводят к установлению теплового равновесия, так как полный импульс системы фононов $\vec{I} = \sum_{\vec{k}} \hbar \vec{k} n_{\vec{k}} = \text{const}$, где $n_{\vec{k}}$ — число фононов с волновым вектором \vec{k} , остается неизменным. Если создать в стержне распределение «горячих» фононов с импульсом $\vec{I} \neq 0$, то оно распространяется вдоль стержня мгновенно при неизменном полном импульсе системы фононов $\vec{I} = \text{const}$. Значит, при таких столкновениях (трехфононных процессах) теплового сопротивления в кристалле не возникает, вследствие чего температура везде одинакова, а ее градиент равен нулю. Подобная картина исключает передачу тепловой энергии в кристалле и процесс теплопроводности невозможен.

Процессы переброса. Пайерлс показал [13, 14], что для переноса тепла в кристалле необходимо наличие трехфононных процессов, в которых выполняется закон сохранения импульса сталкивающихся и рождающихся фононов с точностью до вектора обратной решетки кристалла, т. е. должно иметь место равенство

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G}, \quad (5.4)$$

где \vec{G} — вектор обратной решетки кристалла.

Вектор \vec{G} должен фигурировать во всех законах сохранения импульса, относящихся к кристаллической решетке. Выполнение

равенства (5.4) возможно только для периодических решеток, поскольку в модели твердого тела, рассматриваемого как непрерывная среда, вектор обратной решетки всегда равен нулю.

Процессы столкновения фононов, при которых в законе сохранения импульса фигурирует вектор обратной решетки $\vec{G} \neq 0$, называются *процессами «переброса»*, или *U-процессами*. Процессы столкновения фононов, при которых в законе сохранения импульса вектор обратной решетки отсутствует: $\vec{G} = 0$, называются *нормальными*, или *N-процессами*.

Эти понятия иллюстрирует рис. 5.3. На рис. 5.3, а представлена схема нормального процесса (N-процесса), при котором выполняется уравнение $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$ в двумерном \vec{k} -пространстве (в пределах первой зоны Бриллюэна). На рис. 5.3, б — схема процесса переброса (U-процесса), при котором выполняется уравнение $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G}$ в двумерном \vec{k} -пространстве (в пределах первой зоны Бриллюэна), случай сталкивающихся фононов, когда вектор $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ лежит в первой зоне Бриллюэна.

Как следует из рисунка, процессы переброса относятся к случаям, когда оба сталкивающихся фоновна имеют положительные проекции волновых векторов (импульсов) на направление вектора \vec{k}_x первой зоны Бриллюэна, а рождаемый при этом третий фоновн

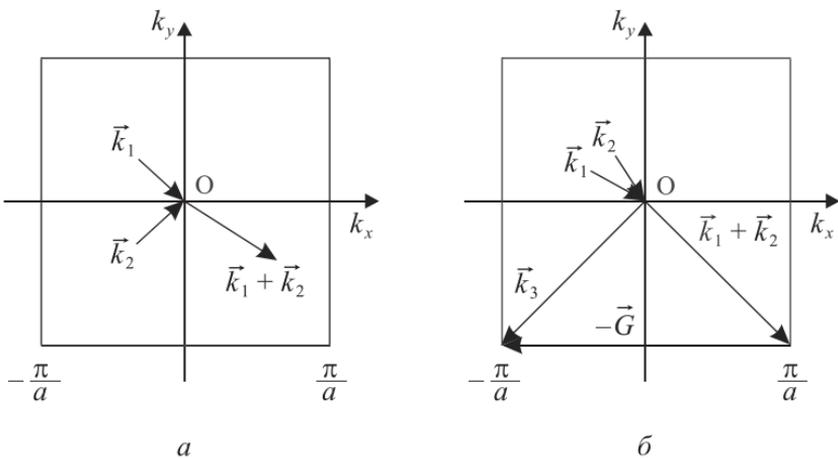


Рис. 5.3. Схемы нормального процесса (а) и U-процесса (б), когда сталкиваются фононы с волновыми векторами \vec{k}_1 и \vec{k}_2

имеет импульс, проекция которого на направление вектора \vec{k}_x отрицательна. Квадрат на этих рисунках изображает первую зону Бриллюэна в \vec{k} -пространстве фононов. Точки внутри зоны отвечают всем возможным направлениям независимых волновых векторов фононов. Волновые векторы, направленные из центра зоны (точка O), описывают фононы, испускаемые при столкновении. Из рис. 5.3, б видно, что в процессе переброса x -компоненты фононного потока до и после столкновения меняет свой знак. Вектор обратной решетки \vec{G} имеет длину $2\pi/a$, где a — постоянная решетки кристалла, и параллелен оси \vec{k}_x .

Случай, показанный на рис. 5.3, б, соответствует процессу переброса, вызывающему появление теплопроводности при низких температурах. Как в N -, так и в U -процессах рассеяния энергия сохраняется, т. е. имеет место равенство $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$.

Схема процесса переброса в \vec{k} -пространстве в случае моноатомного одномерного кристалла с постоянной решетки a , когда сталкиваются коротковолновые фононы и вектор $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ не лежит в первой зоне Бриллюэна, представлена на рис. 5.4. Этот рисунок иллюстрирует протекание процесса теплопроводности при высоких температурах. Вектор $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ выходит за пределы первой зоны Бриллюэна, однако вектор $\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{G}$ лежит в ее пределах и направлен противоположно $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$, обеспечивая резкую дезориентацию фононов при возникновении процесса теплопроводности.

Рассмотрим трехфононные процессы рассеяния фононов при высоких температурах: $T > \Theta_D$. При этом возбуждаются все фононы, так как $k_B T > \hbar\omega_D$. По закону сохранения энергии при наличии трехфононных процессов имеет место равенство $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$. Поскольку справедливы соотношения $\omega_1 = v_s k_1$, $\omega_2 = v_s k_2$, $\omega_3 = v_s k_3$, где v_s — скорость звука, то волновые числа связаны следующим образом: $k_1 + k_2 = k_3$.

При высоких температурах волновое число $k_3 \approx \frac{k_B \Theta_D}{\hbar v_s}$ велико.

Значит, k_1 и k_2 также должны быть достаточно большими. Однако векторному равенству $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$ не удовлетворяет условие

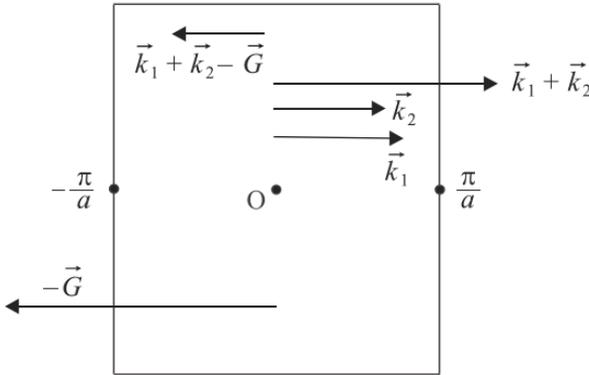


Рис. 5.4. Процесс переброса в случае одномерного монокристалла, когда сталкиваются фононы с волновыми векторами \vec{k}_1 и \vec{k}_2

$k_1 + k_2 = k_3$ при произвольных непараллельных векторах \vec{k}_1 и \vec{k}_2 . Таким образом, закон сохранения энергии в виде соотношения $k_1 + k_2 = k_3$ может быть соблюден лишь при наличии векторного равенства, в котором фигурируют уже 4 вектора, — $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{G} = \vec{k}_3$. Следовательно, при высоких температурах трехфононные процессы реализуются только при действии U -процессов (процессов переброса), которые порождают тепловое сопротивление кристаллической решетки.

Требование, чтобы вектор $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{G} = \vec{k}_3$ лежал в первой зоне Бриллюэна, обязательно, поскольку, по определению этой зоны, все реальные процессы, происходящие в кристаллах, в том числе процессы теплопроводности, должны описываться периодическими волновыми функциями через волновые векторы $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$, которые обладают полным циклом изменения в пределах первой зоны Бриллюэна.

Дефекты решетки кристалла. При нахождении коэффициентов теплопроводности кристаллов необходимо учитывать дефекты — наличие зерен, границы монокристаллов, составляющих поликристалл, размеры дислокаций и т. д. Это приводит к тому, что средний свободный пробег фононов может определяться геометрическими факторами.

Например, при низких температурах средняя длина свободного пробега фононов ℓ становится сравнимой с толщиной изучаемого

образца, следовательно, коэффициент теплопроводности зависит от его размеров.

При низких температурах влияние U -процессов на теплопроводность хотя и является существенным, но сам процесс передачи тепла ослабевает, а размерные дефекты или геометрические факторы начинают доминировать. При этом средняя длина свободного пробега фононов соизмерима с характерным размером образца: $\ell \sim D$. Тогда для коэффициента теплопроводности имеем:

$$k = \frac{1}{3} C_v \langle v \rangle D.$$

С понижением температуры теплоемкость уменьшается по закону $C(T) \sim T^3$ (закон Дебая). В этом случае длина свободного пробега фононов постоянна и ограничена лишь размерами кристалла, а уменьшение коэффициента теплопроводности можно связать только с уменьшением теплоемкости, поскольку $\langle v \rangle = \text{const}$.

В этих условиях диэлектрики обладают столь же высокой теплопроводностью, что и металлы. Например, синтетический сапфир (Al_2O_3) при $T = 30$ К имеет коэффициент теплопроводности $k = 2 \cdot 10^4$ Вт/(м · К). У стекол коэффициент теплопроводности при $T = 2$ К равен $k = 5 \cdot 10^2$ Вт/(м · К).

Максимальное значение коэффициента теплопроводности сапфира при $T = 40$ К больше, чем у меди при температуре $T = 20$ К, $k_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^3$ Вт/(м · К). Металлический галлий при $T = 1,8$ К имеет коэффициент теплопроводности, равный $k_{\text{Ga}} = 8,45 \cdot 10^4$ Вт/(м · К).

5.4. Теплопроводность диэлектриков в области высоких и низких температур

Если атомы совершают гармонические колебания, то в кристалле распространяются упругие волны, не взаимодействующие между собой. Отсутствие взаимодействия позволяет волнам не рассеиваться, не встречая никакого сопротивления, подобно свету в пустоте. Если на границах такого кристалла имеется разность температур, то атомы «горячего» конца, колеблющиеся с большими амплитудами, передают свою энергию соседним атомам, и фронт тепловой волны распространяется вдоль кристалла со скоростью звука даже при бесконечно малой разности температур. Тепловой

поток при этом достигает сколь угодно удаленного сечения кристалла. Теплопроводность такого твердого тела является бесконечно большой.

В реальных кристаллах при не слишком низких температурах колебания атомов имеют ангармонический характер, учитываемый в виде разложения потенциальной энергии взаимодействия двух соседних атомов вдоль направления x с точностью до членов x^3 :

$$U(x) = \frac{\beta x^2}{2} - \frac{gx^3}{3},$$

где g — коэффициент ангармоничности.

Соответственно сила взаимодействия в этом приближении имеет вид

$$f(x) = -\frac{\partial U(x)}{\partial x} = -\beta x + gx^2.$$

Эффект ангармоничности приводит к тому, что нормальные колебания решетки кристалла утрачивают независимый характер. Между ними возникают взаимодействия с обменом энергией и изменением направления распространения при рассеянии. Вследствие протекания таких процессов взаимодействия упругих волн становится возможной передача энергии от колебаний одной частоты к колебаниям другой частоты и установление в кристалле теплового равновесия.

Описание рассеяния нормальных колебаний удобно представить в виде процесса фонон-фононного взаимодействия. Термически возбужденный кристалл — это ящик, заполненный фононами. В гармоническом приближении нормальные колебания решетки являются независимыми и фононы образуют идеальный газ. Переход к ангармоническим колебаниям эквивалентен введению взаимодействия между фононами, в результате которого один фонон расщепляется на два и более или из двух фононов образуется один, т. е. проимходят трехфононные процессы. Такие процессы называются *фонон-фононным рассеянием*, вероятность их протекания характеризуется эффективным сечением рассеяния $\sigma_{\text{ф}}$. Если фонон представить в виде шарика радиусом $r_{\text{ф}}$, то сечение его рассеяния можно записать, следуя кинетической теории газов, в виде $\sigma_{\text{ф}} = \pi r_{\text{ф}}^2$.

Рассеяние фонона на фононе происходит лишь в том случае, если они сближаются на расстояние, при котором их сечения рассеяния перекрываются. Поскольку рассеяние фононов появляется в результате ангармоничности колебаний атомов, количественной мерой которой является коэффициент ангармоничности g , то радиус эффективного сечения фонона можно считать пропорциональным g , а эффективное сечение рассеяния фононов — g^2 : $\sigma_{\phi} \sim g^2$. Зная эффективное сечение рассеяния σ_{ϕ} , легко вычислить среднее расстояние ℓ_{ϕ} , которое проходят фононы между двумя последовательными актами рассеяния [6]:

$$\ell_{\phi} = \frac{1}{n_{\phi}\sigma_{\phi}} \sim \frac{1}{n_{\phi}g^2},$$

где n_{ϕ} — концентрация фононов в объеме кристалла.

В этом случае коэффициент теплопроводности идеального газа фононов (5.3) при наличии ангармонического взаимодействия определяется выражением

$$k_{\text{lat}} \sim \frac{C_v \langle v \rangle}{n_{\phi}g^2}.$$

В области высоких температур, когда объемная концентрация фононов пропорциональна T , коэффициент теплопроводности кристаллической решетки имеет вид

$$k_{\text{lat}} \sim \frac{C_v \langle v \rangle}{Tg^2}.$$

Поскольку в этой области теплоемкость практически не зависит от T , коэффициент теплопроводности обратно пропорционален абсолютной температуре, что согласуется с опытом. С уменьшением упругих констант связи между атомами в кристалле скорость звука снижается, а коэффициент ангармоничности g увеличивается. В то же время ослабление межатомных связей приводит к возрастанию амплитуды тепловых колебаний и более сильному проявлению ангармоничности. Оба этих фактора способствуют уменьшению коэффициента теплопроводности решетки, что подтверждено экспериментом.

В табл. 5.1 приведены значения теплоты сублимации, являющейся мерой энергии связи атомов в кристаллической решетке,

и коэффициента решеточной теплопроводности для некоторых легких элементов [6].

Таблица 5.1

Значения теплоты сублимации Q_c и коэффициента теплопроводности кристаллической решетки k_{lat} для некоторых легких элементов

Элемент	$Q_c \cdot 10^5$, Дж/моль	k_{lat} , Вт/(м · К)
С (Алмаз)	71,23	550
Si	46,09	137
Ge	37	54

Из таблицы видно, что уменьшение Q_c приводит к уменьшению k_{lat} . Уменьшение коэффициента теплопроводности решетки наблюдается также с ростом массы M частиц кристалла.

Так, для легких диэлектриков (В, С, Si) $k_{lat} \sim 10^2$ Вт/(м · К), у элементов средней части таблицы Менделеева $k_{lat} \sim 1$ Вт/(м · К), а у тяжелых элементов в нижней части таблицы $k_{lat} \sim 10^{-4}$ Вт/(м · К). Отличительным является то обстоятельство, что у кристаллов с легкими частицами и жесткими связями (большие упругие константы C_p) коэффициенты теплопроводности достигают больших значений. Например, у алмаза при комнатной температуре k_{lat} выше коэффициента теплопроводности самого теплопроводящего металла — серебра, для которого $k_{lat} = 407$ Вт/(м · К).

В области низких температур, когда $T \ll \Theta_D$, концентрация фононов резко уменьшается, вследствие чего длина их свободного пробега возрастает, и уже при $T = \Theta_D/20$ значение ℓ_ϕ сравнимо с размерами кристалла. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности $k_{lat} \sim T^3$ при таких температурах определяется зависимостью теплоемкости решетки $C_V(T) \sim T^3$.

На рис. 5.5 показана экспериментальная кривая, иллюстрирующая соотношение коэффициента теплопроводности сапфира (диэлектрик) и абсолютной температуры.

В области низких температур имеет место зависимость $k_{lat}(T) \sim T^3$. По мере увеличения температуры растет концентрация фононов n_ϕ .

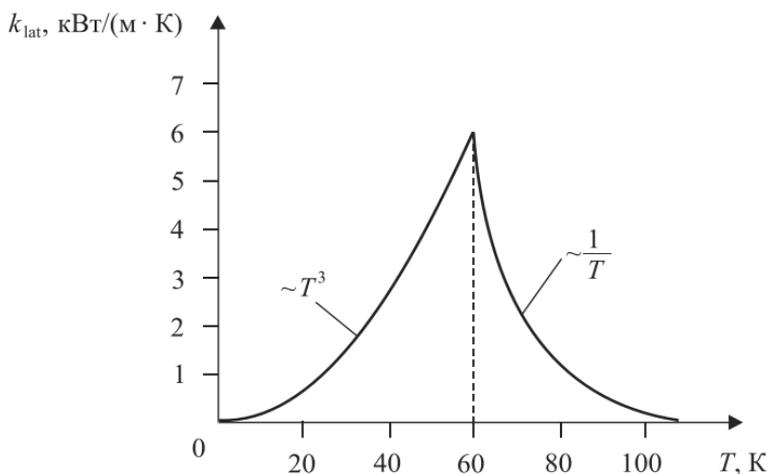


Рис. 5.5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности k_{lat} для искусственного сапфира

Повышение концентрации фононов сопровождается усилением фон-фонного рассеяния и уменьшением средней длины свободного пробега ℓ_{ϕ} , что приводит к уменьшению k_{lat} . При невысоких T (малые значения n_{ϕ}) превалирует фактор увеличения k_{lat} за счет роста $C_V(T)$.

Начиная с некоторого значения концентрации фононов n_{ϕ}^* , решающим становится фактор усиления фон-фонных взаимодействий, и коэффициент теплопроводности падает согласно закону $k_{\text{lat}} \sim 1/T$.

У аморфных диэлектриков размеры «правильной» структуры сравнимы с атомными размерами. Рассеяние фононов для таких веществ преобладает при любых температурах, вследствие чего их средняя длина свободного пробега не зависит от температуры.

В силу этого обстоятельства коэффициент теплопроводности у таких диэлектриков $k_{\text{lat}}(T) \sim T^3$ в области низких температур и не зависит от температуры в области высоких температур (в соответствии с законом Дюлонга и Пти). Такое поведение коэффициента теплопроводности согласуется с имеющимися опытными данными [9].

5.5. Теплопроводность металлов. Области высоких и низких температур

В металлах, в отличие от диэлектриков, перенос тепловой энергии осуществляется не только фононами, но и свободными электронами. Теплопроводность металлов складывается из теплопроводности кристаллической решетки, обусловленной рассеянием фононов на фононах, и теплопроводности, обусловленной рассеянием свободных электронов.

В соответствии с кинетической теорией газов коэффициент теплопроводности электронного газа k_e определяется выражением

$$k_e = \frac{1}{3} C_{Ve} v_F \ell_e,$$

где C_{Ve} — теплоемкость электронного газа единицы объема; v_F — скорость электронов, обладающих энергией Ферми; ℓ_e — длина свободного пробега электронов.

Этот коэффициент можно найти, используя выражение для теплоемкости электронов в объеме V , в котором находится N электронов:

$$C_e = \frac{\pi^2 N k_B^2 T}{2E_F} = V C_{Ve}.$$

Тогда для коэффициента теплопроводности электронного газа имеем следующее выражение:

$$k_e = \frac{v_F \ell_e}{3} \pi^2 k_B n_F,$$

где $n_F = n \frac{k_B T}{2E_F}$; n — концентрация электронов; n_F — число электронов, находящихся непосредственно у уровня Ферми при температуре T в единице объема.

Рассмотрим электронную теплопроводность в трех предельных случаях.

Область высоких температур. Из всех величин, определяющих k_e , кроме n_F от температуры зависит лишь ℓ_e . При этом длина свободного пробега электронов ℓ_e определяется рассеянием элек-

тронов на фононах и при прочих равных условиях обратно пропорциональна концентрации фононов: $\ell_e \sim 1/n_\Phi$.

Согласно распределению Бозе–Эйнштейна в области высоких температур ($T > \Theta_D$), концентрация фононов прямо пропорциональна абсолютной температуре: $n_\Phi \sim T$. Значит, коэффициент теплопроводности постоянен и не зависит от температуры: $k_e = \text{const} = f(T)$. Таким образом, при высоких температурах коэффициент теплопроводности металлов определяется исключительно теплопроводностью электронного газа:

$$k_{\text{met}} = k_{\text{lat}} + k_e \approx \frac{\text{const}}{T} + k_e \approx k_e.$$

Область низких температур. В этой области в объеме V , в котором находится N атомов, число фононов равно

$$n_\Phi = 9N \int_0^{k_B T/\hbar} \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_D^3} = \frac{3N}{\omega_D^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \sim T^3.$$

Поскольку средняя длина свободного пробега электронов $\ell_e \sim 1/n_\Phi \sim 1/T^3$, то для коэффициента теплопроводности, обусловленного рассеянием электронов на фононах, получим $k_e \sim 1/T^2$. Очевидно, что в этой области $k_e = \frac{\text{const}}{T^2}$ больше коэффициента теплопроводности, обусловленного рассеянием фононов на фононах, k_{lat} . Следовательно, при $T < \Theta_D$ теплопроводность металлов обратно пропорциональна квадрату абсолютной температуры: $k_{\text{met}} \sim 1/T^2$. На рис. 5.6 показана зависимость $k_{\text{met}} = f(T)$ [6].

Область очень низких температур ($T \ll \Theta_D$). Вблизи абсолютного нуля для фононов концентрация в металлах $n_\Phi \rightarrow 0$ и коэффициент теплопроводности практически равен нулю. Следовательно, решающим является вклад в теплопроводность от электронов проводимости.

При этом рассеяние электронов на фононах отсутствует, и тепловое сопротивление металлов в этой области обусловлено рассеянием электронов проводимости на примесных атомах, которые всегда имеются в кристаллах любого металла. В этом случае

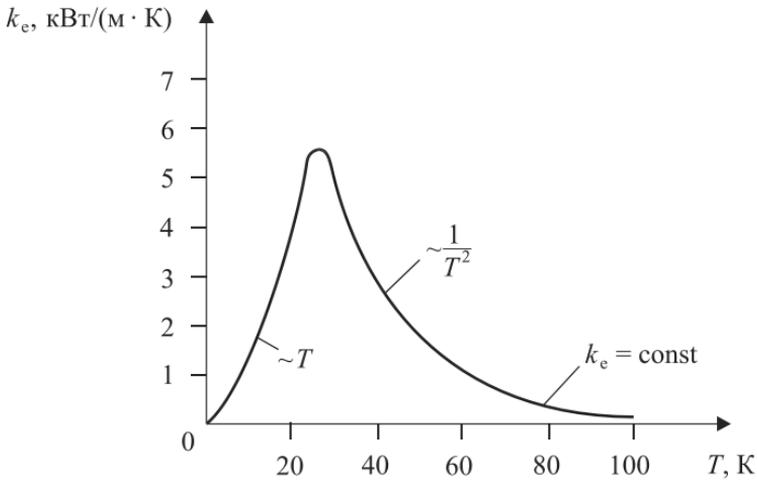


Рис. 5.6. Экспериментальная зависимость коэффициента теплопроводности металла k_e от абсолютной температуры

длина свободного пробега электронов обратно пропорциональна концентрации примесных атомов N_n : $\ell_e \sim 1/N_n$, и перестает зависеть от температуры. Тогда коэффициент теплопроводности металла линейным образом зависит от температуры: $k_e \sim T$.

Для типичных металлов концентрация атомов примеси в единице объема достигает $N_n \approx 10^{24} \text{ м}^{-3}$. Значит, $\ell_e \sim (1/N)^{1/3} \approx 10^{-8} \text{ м}$; $C_{V_e} = 0,01 C_V = 3 \cdot 10^4 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; $v_F \approx 10^6 \text{ м/с}$, и получаем оценку для коэффициента теплопроводности, обусловленного рассеянием электронов проводимости на примесях: $k_e = \frac{1}{3} C_{V_e} \ell_e v_F \approx 10^2 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$,

которую подтверждает эксперимент.

Определим в общей теплопроводности относительную долю, приходящуюся на решеточную теплопроводность металла. Из формул для коэффициентов теплопроводности решетки и электронного газа имеем $k_{\text{lat}}/k_e = (C_V/C_{V_e})(v/v_F)(\ell_\phi/\ell_e)$. Тогда при значениях параметров $(C_V/C_{V_e}) = 10^2$; $v = 5 \cdot 10^3 \text{ м/с}$; $v_F = 10^6 \text{ м/с}$; $\ell_\phi = 10^{-9} \text{ м}$; $\ell_e = 10^{-8} \text{ м}$ находим $k_{\text{lat}}/k_e = 5 \cdot 10^{-2}$. Следовательно, теплопроводность чистых металлов полностью определяется теплопроводностью электронного газа.

Эта оценка сильно меняется при переходе к металлическим сплавам, в которых преобладающим механизмом, обуславливаю-

Таблица 5.2

**Коэффициенты теплопроводности металлов
в области очень низких температур**

Металл	k , Вт/(м · К)	Металл	k , Вт/(м · К)
Ag	403	Al	210
Cu	384	Ni	60
Au	296	Cu ₆ Ni ₄	23

щим тепловое сопротивление, является рассеяние электронов проводимости на атомах примеси— второго компонента, концентрация которого очень высока. В области очень низких температур средняя длина свободного пробега электронов $\ell_e \sim 1/N_n \sim \ell_\phi$ (при высоких N_n). Отсюда $k_{\text{лат}}/k_e = (C_V/C_{Ve})(v/v_F) \sim 1$, т. е. вклад в теплопроводность сплавов электронов проводимости сравним с вкладом решетки. Опыт подтверждает этот вывод.

В табл. 5.2 приведены данные по теплопроводностям металлов, в том числе меди и константана (сплав 60% Cu + 40% Ni). Коэффициент теплопроводности у константана значительно меньше, чем у меди. Это говорит о том, что рассеяние электронов проводимости происходит на атомах примеси (атомы Ni) [6]. Экспериментальные измерения коэффициентов теплопроводности для электронов и решетки показали, что они у константана имеют один порядок величины.

5.6. Тепловые свойства наночастиц в приближении Дебая

Рассмотренные выше тепловые свойства твердых тел относились к макросистемам с очень большим количеством структурных элементов (атомов, ионов, молекул), порядка числа Авогадро $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ и более. Механические, физические и химические свойства подобных тел не зависят от их размеров. Однако если образец измеряется в наномасштабе, его физико-химические свойства сильно изменяются [18].

Именно поэтому современным направлением развития химических технологий стали нанотехнологии, основанные на синтезе небольших, $N \sim 10^2 - 10^3$, частиц (кластеров), размеры которых находятся в наномасштабе $L \sim 10^{-9}$ м. Физико-химические свойства наночастиц значительно отличаются от аналогичных свойств того же вещества, находящегося в макрообъеме, и зависят от размера наночастицы, что допускает возможность их целенаправленного регулирования. Это обстоятельство открывает широкие перспективы для получения новых материалов с заранее заданными свойствами, в том числе полупроводников, необходимых для создания новых поколений компьютеров с большим объемом памяти.

В этой связи рассмотрим изменение термодинамических свойств кристаллов при переходе к наномасштабу на примере *теории теплоемкости в модели Дебая*. Внутренняя энергия N частиц макроскопического кристалла в теории Дебая без учета нулевой энергии имеет вид:

$$U_{\text{lat}} = 9Nk\Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad \text{где } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

Наночастица от макроскопического кристалла отличается тем, что имеет обрезанный фононный спектр не только со стороны больших частот, но и малых в силу ограниченности своих размеров. Как известно, модель Дебая является континуальной, рассматривающей твердую фазу как сплошную среду. Исследуем модель сплошной среды применительно к наночастицам.

Пусть в некотором объеме V находится N атомов вещества, кристаллическая структура которого характеризуется простой кубической решеткой со средним межатомным расстоянием a (постоянная решетки) и максимальным линейным размером L . В кристалле с подобной внутренней структурой на одну элементарную ячейку приходится один атом, поэтому для произвольного объема конечных размеров имеем $V = Na^3$. Отсюда характерный линейный размер L кристалла равен

$$L = aN^{1/3}.$$

Практически это выражение для размера L справедливо и для кристаллических наноматериалов, внутренняя симметрия кото-

рых отличается от простой кубической. Применительно к наночастицам под L будем понимать их характерный геометрический размер. В действительности физико-химические свойства наноматериалов, в частности их внутренняя энергия и теплоемкость, должны зависеть от их формы, например с учетом способа крепления и вида связи с подложкой, на которой они находятся, т. е. от граничных условий.

Учет этих факторов на примере образования тонких пленок жидкости при росте автоэпитаксиальных слоев кремния и германия, имеющих характерные для наноматериалов размеры порядка 100 \AA , был описан в работах [3, 4]. Однако дальнейшие оценки основаны на предположении о независимости тепловых свойств наночастиц от конкретного типа граничных условий (аналогичные допущения содержатся и в известных теориях Эйнштейна и Дебая).

Исходя из конечного размера наночастицы L и наибольшей длины волны колебаний атомов $\lambda_{\max} = 2L$ для наименьшей частоты колебаний наночастицы получим $\omega_N = 2\pi\nu/\lambda_{\max}$, где ν — скорость звука в наночастице. Этой частоте поставим в соответствие температуру

$$\Theta_N = \frac{\hbar\omega_N}{k_B} = \frac{2\pi\hbar\nu}{\lambda_{\max}k_B} \text{ или } \Theta_N = \frac{2\pi\hbar\nu}{2N^{1/3}ak_B} = \frac{\pi\hbar\nu}{Lk_B}.$$

Представляя температуру Дебая в виде $\Theta_D = \pi\hbar\nu/(ak_B)$, получим отношение $\Theta_N/\Theta_D = 1/N^{1/3}$. Таким образом, у наночастиц, в отличие от макроскопического кристалла, имеются две характерные температуры — дебаевская Θ_D и температура Θ_N , связанная с размером наночастицы.

Введение новой, характерной для наночастиц температуры Θ_N , меньшей, чем температура Дебая, позволяет выявить иные качественные результаты при исследовании тепловых свойств наноматериалов. Ограничиваясь температурами $T < \Theta_N$, будем иметь значение параметра $x = \frac{\hbar\omega_N}{k_B T} = \frac{\Theta_N}{T} > 1$. Используя далее приближение

$x \gg 1$, можно сильно упростить выражение для внутренней энергии наночастицы $U_{\text{lat}N}$. Фактически такое упрощение возможно

уже при $x > 2$, т. е. $T < \frac{\Theta_N}{2}$. Тогда внутренняя энергия наночастицы в указанном низкотемпературном интервале равна

$$U_{\text{lat}N} \equiv U_N = \frac{9Nk_B T^4}{\Theta_D^3} \int_{\Theta_N/T}^{\infty} x^3 e^{-x} dx =$$

$$= \frac{9Nk_B T^4}{\Theta_D^3} \left[\left(\frac{\Theta_N}{T} \right)^3 + 3 \left(\frac{\Theta_N}{T} \right)^2 + 6 \left(\frac{\Theta_N}{T} \right) + 6 \right] e^{-\Theta_N/T}$$

и сильно отличается от соответствующей энергии для макрокристалла. Выражение для теплоемкости наночастицы в условиях, когда $e^{\hbar\omega_N/k_B T} \gg 1$, также меняется. Так, в области низких температур ($T \ll \Theta_D$) известная в теории Дебая формула для теплоемкости

$$C = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

переходит в формулу для теплоемкости наночастицы

$$C_N = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_{\Theta_N/T}^{\infty} x^4 e^{-x} dx =$$

$$= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left[\left(\frac{\Theta_N}{T} \right)^4 + 4 \left(\frac{\Theta_N}{T} \right)^3 + 12 \left(\frac{\Theta_N}{T} \right)^2 + 24 \left(\frac{\Theta_N}{T} + 1 \right) \right] e^{-\Theta_N/T}.$$

Следовательно, в области низких температур закон Дебая для бесконечного по спектру длин волн кристалла, когда $C_V \sim \alpha T_3$, изменяется весьма значительно. Соответствующее изменение теплоемкости можно трактовать как переход к новому материалу с другими тепловыми свойствами по отношению к материалу того же химического состава, но находящемуся в макроскопических объемах.

Задачи

Задача 5.1. Найти отношение количества теплоты U_N , требуемого для нагрева наночастицы, состоящей из $N = 10^3$ атомов, от

температуры $T_1 = 0$ К до температуры $T_2 = \frac{\Theta_D}{50}$, к теплоте нагрева

U такого же числа частиц, находящихся в кристалле бесконечных размеров. Характерный размер наночастицы $L = 10a$.

Решение. Характерная температура наночастицы $\Theta_N = \frac{\Theta_D}{N^{1/3}}$,

а $\Theta_D = \frac{a}{L}$, следовательно, $\Theta_N = \frac{\Theta_D}{10}$. Внутренняя энергия N -частиц

внутри бесконечного кристалла при $T_2 = \frac{\Theta_D}{50}$ равна

$$U = \frac{9Nk_B T_2^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T_2} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \text{ Поскольку верхний предел в этом инте-}$$

грале $\frac{\Theta_D}{T_2} = 50 \gg 1$, его можно заменить на ∞ . Тогда, используя соот-

$$\text{ношение } \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} = 6,5, \text{ получим } U = \frac{9Nk_B T_2^4}{\Theta_D^3} \frac{\pi^4}{15} \approx \frac{58,5Nk_B T_2^4}{\Theta_D^3}.$$

Для наночастицы внутренняя энергия при $T_2 = \frac{\Theta_D}{50}$ определяется как

$$\begin{aligned} U_N &= \frac{9Nk_B T_2^4}{\Theta_D^3} \int_{\Theta_N/T_2}^{\infty} x^3 e^{-x} dx = \\ &= \frac{9Nk_B T_2^4}{\Theta_D^3} \left[\left(\frac{\Theta_N}{T_2} \right)^3 + 3 \left(\frac{\Theta_N}{T_2} \right)^2 + 6 \left(\frac{\Theta_N}{T_2} \right) + 6 \right] e^{-\Theta_N/T_2}. \end{aligned}$$

Поскольку $\frac{\Theta_N}{T_2} = \frac{50\Theta_N}{\Theta_D} = 5$, то

$$\left[\left(\frac{\Theta_N}{T_2} \right)^3 + 3 \left(\frac{\Theta_N}{T_2} \right)^2 + 6 \left(\frac{\Theta_N}{T_2} \right) + 6 \right] e^{-\Theta_N/T_2} \approx 1,6.$$

Для отношения количеств теплоты будем иметь

$$\frac{U}{U_N} = 4,1.$$

Задача 5.2. Две наночастицы с характерными размерами $L_1 = 10a$ и $L_2 = 20a$ из одного материала находятся при температуре $T = \frac{\Theta_D}{100}$. Найти отношение коэффициентов решеточной теплопроводности $\frac{k_1}{k_2}$ этих наночастиц. Считать, что усредненная

скорость звука у обеих наночастиц одинакова: $v_1 = v_2 = v$, а средняя длина свободного пробега фононов ℓ ограничена процессами рассеяния на поверхности частиц.

Решение. Согласно исходным размерам обеих наночастиц, в первой из них находится $N_1 = \left(\frac{L_1}{a}\right)^3 = 10^3$ атомов, во второй

$N_2 = \left(\frac{L_2}{a}\right)^3 = 8 \cdot 10^3$. Соответствующие этим числам характерные

температуры наночастиц есть $\Theta_{N_1} = \frac{\Theta_D}{N_1^{1/3}}$; $\Theta_{N_2} = \frac{\Theta_D}{N_2^{1/3}}$. В резуль-

тате имеем $\frac{\Theta_{N_1}}{T} = 10$; $\frac{\Theta_{N_2}}{T} = 5$; $\frac{\Theta_D}{T} = 100 \gg 1$.

Коэффициенты теплопроводности для наночастиц первого (1) и второго (2) сорта соответственно равны: $k_1 = \frac{1}{3} C_V^{(1)} v \ell_1$;

$k_2 = \frac{1}{3} C_V^{(2)} v \ell_2$. Следовательно, их отношение определяется как

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{C_V^{(1)}}{C_V^{(2)}} \right) \frac{\ell_1}{\ell_2}, \text{ где } \frac{\ell_1}{\ell_2} = \frac{1}{2}.$$

В соответствии с теорией Дебая теплоемкости наночастиц первого и второго сортов равны:

$$\begin{aligned} C_V^{(1)} &= 9N_1 k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_{\Theta_{N_1}/T}^{\infty} x^4 e^{-x} dx = \\ &= -9N_1 k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 [x^4 + 4x^3 + 12x^2 + 24x + 24] e^{-x} \Big|_{\Theta_{N_1}/T}^{\infty}; \end{aligned}$$

$$C_V^{(2)} = 9N_1 k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_{\Theta_{N_2}/T}^{\infty} x^4 e^{-x} dx =$$

$$= -9N_2 k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 [x^4 + 4x^3 + 12x^2 + 24x + 24] e^{-x} \Big|_{\Theta_{N_2}/T}^{\infty}.$$

Или, учитывая соотношения для $\frac{\Theta_{N_1}}{T}$ и $\frac{\Theta_{N_2}}{T}$, имеем

$$\left. \begin{aligned} C_V^{(1)} &= 9N_1 k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 [10^4 + 4 \cdot 10^3 + 12 \cdot 10^2 + 240 + 24] e^{-10} \\ C_V^{(2)} &= 9N_2 k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 [5^4 + 4 \cdot 5^3 + 10 \cdot 5^2 + 120 + 24] e^{-5} \end{aligned} \right\},$$

где $e^{-5} \approx \frac{1}{150}$.

В таком случае

$$\frac{C_V^{(1)}}{C_V^{(2)}} = \frac{N_1 (10^4 + 4 \cdot 10^3 + 12 \cdot 10^2 + 264) e^{-5}}{N_2 (5^4 + 4 \cdot 5^3 + 12 \cdot 5^2 + 144)} \approx \frac{1}{125}.$$

Отношение коэффициентов теплопроводности наночастиц равно

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{C_V^{(1)}}{C_V^{(2)}} \right) \frac{\ell_1}{\ell_2} \approx 4 \cdot 10^{-3}.$$

Задача 5.3. Вычислить решеточную теплоемкость в объеме $V = 10^{-6} \text{ м}^3$ и число нормальных колебаний в железе, возбуждаемых при $T = 40 \text{ К}$ ($\rho_{\text{Fe}} = 7,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\Theta_D = 467 \text{ К}$).

Решение. В области низких температур ($T \ll \Theta_D$) решеточная теплоемкость вычисляется по формуле

$$C_V(T) = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3, \text{ где } N = \frac{\rho_{\text{Fe}} N_A V}{\mu_{\text{Fe}}}, \mu_{\text{Fe}} = 56 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

Число нормальных колебаний, возбуждаемых в кристалле при данной температуре

$$Z = \int_0^{k_B T / \hbar} g(\omega) d\omega = 3N \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = \frac{3\rho_{Fe} N_A V}{\mu_{Fe}} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \approx 1,23 \cdot 10^{20}.$$

Тогда

$$C_V(T) = \frac{4\pi^4}{5} Z k_B = 80 \cdot 1,23 \cdot 10^{20} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 0,13 \text{ Дж/К}.$$

Задача 5.4. Определить среднюю длину свободного пробега электронов в кристаллическом золоте, если при температуре $T = 300 \text{ К}$ коэффициент теплопроводности золота $k = 296 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, электронная теплоемкость $C_e = 3 \cdot 10^4 \text{ Дж/(м}^3 \cdot \text{К)}$, энергия Ферми для электронного газа $E_F = 5 \text{ эВ}$, $\Theta_D = 167 \text{ К}$.

Решение. Известно, что в области высоких температур ($T > \Theta_D$) теплопроводность металлов полностью определяется теплопроводностью электронного газа $k_{Au} = k_e = \frac{1}{3} C_{Ve} v_F \ell_e$, где скорость

$$v_F = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m_e}} = 1,33 \cdot 10^6 \text{ м/с}. \text{ Следовательно, средняя длина свободного}$$

пробега электронов в кристаллическом золоте равна

$$\ell_e = \frac{3k_e}{v_F C_{Ve}} \approx 2,22 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Глава 6

Электрические свойства твердых тел

6.1. Равновесное состояние электронного газа. Дрейф электронов под влиянием внешнего электрического поля

В отсутствие внешнего электрического поля электронный газ в проводнике находится в состоянии равновесия и описывается равновесными функциями распределения. Для вырожденного газа используется функция Ферми–Дирака, для невырожденного — функция Максвелла–Больцмана (рис. 6.1). Из рисунка видно, что эти функции симметричны относительно начала координат. При этом количество электронов, движущихся в противоположных направлениях, всегда одинаково, а их средняя скорость равна нулю.

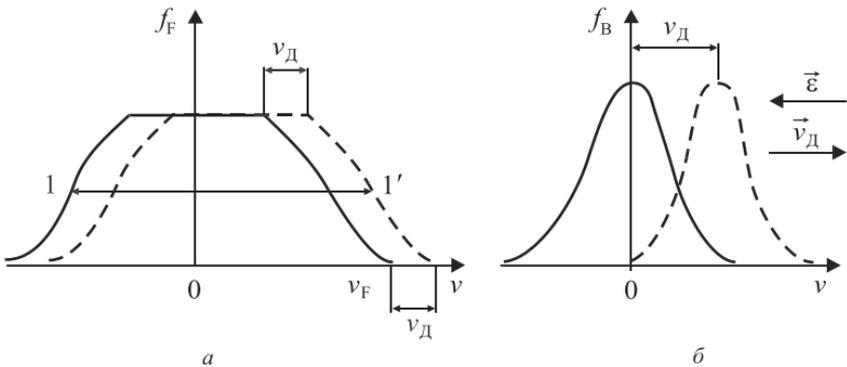


Рис. 6.1. Функции распределения для электронного газа в проводнике в зависимости от скорости направленного движения электронов: *а* — функция Ферми–Дирака $f_F(v)$ для вырожденного газа электронов; *б* — функция Максвелла–Больцмана $f_B(v)$ для невырожденного газа электронов

В проводнике спонтанного электрического тока не возникает. Установление *равновесия электронного газа* происходит в результате взаимодействия электронов с дефектами кристаллической решетки, которое сопровождается обменом импульсом и энергией. Такими дефектами, нарушающими строгую периодичность решетки, являются тепловые колебания (фононы), дислокации, границы зерен в поликристаллах, примесные атомы и т. д. Взаимодействие приводит к рассеянию электронов и беспорядочному движению в проводнике.

Дрейф электронов под действием внешнего электрического поля. При приложении к проводнику внешнего электрического поля напряженностью $\vec{\epsilon}$ в нем возникает электрический ток, плотность которого, согласно закону Ома, пропорциональна приложенному полю $\vec{\epsilon}$:

$$\vec{j} = \sigma \vec{\epsilon}. \quad (6.1)$$

Коэффициент σ называется *удельной электропроводностью проводника*. У металлов $\sigma = 10^7 - 10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, у диэлектриков на много порядков меньше. Величина $\rho = 1/\sigma$ называется *удельным сопротивлением*. Для металлов $\rho = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, для диэлектриков $\rho = 10^{12} - 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Под влиянием внешнего поля напряженностью $\vec{\epsilon}$ электроны приобретают направленное движение против поля, называемое *дрейфом*, средняя скорость которого v_d . Сила, действующая на электрон со стороны внешнего поля

$$\vec{F} = -q\vec{\epsilon},$$

где $q = |e|$ — заряд электрона, взятый с обратным знаком.

При своем движении электрон сталкивается с дефектами решетки и, рассеиваясь на них, теряет скорость, приобретенную под влиянием внешнего поля. Действие кристаллической решетки формально сводится к действию силы сопротивления \vec{F}_c . Эта сила пропорциональна скорости движения электрона, но направлена противоположно

$$\vec{F}_c = -\frac{1}{\tau} m_{\text{эф}} \vec{v}_d. \quad (6.2)$$

Здесь $\frac{1}{\tau}$ — коэффициент пропорциональности; $m_{\text{эф}}$ — эффективная масса электрона. Уравнение направленного движения электрона можно записать в виде

$$m_{\text{эф}} \frac{d\vec{v}_d}{dt} = -q\vec{\varepsilon} - \frac{1}{\tau} m_{\text{эф}} \vec{v}_d .$$

Из этого уравнения видно, что скорость направленного движения электрона возрастает до тех пор, пока сила сопротивления \vec{F}_c не оказывается равной силе $\vec{F} = -q\vec{\varepsilon}$, действующей со стороны внешнего поля. Начиная с момента времени, когда $|\vec{F}| = |\vec{F}_c|$, направленное движение электрона будет происходить с постоянной скоростью

$$\vec{v}_d = -\frac{q\tau}{m_{\text{эф}}} \vec{\varepsilon} .$$

Отношение абсолютных значений скорости дрейфа к электрическому полю единичной напряженности называется *подвижностью носителя тока*:

$$u = \frac{q\tau}{m_{\text{эф}}} . \quad (6.3)$$

При постоянной напряженности внешнего поля ε скорость дрейфа v_d достигает некоторого постоянного значения. Если бы она непрерывно росла, то даже для малых полей могла бы стать бесконечно большой. В таком случае электропроводность стала бы бесконечной, а электросопротивление равнялось нулю.

Причиной появления конечного электросопротивления являются всевозможные дефекты, на которых происходит рассеяние и ослабление направленного потока электронов.

6.2. Время релаксации и длина свободного пробега электронов

Выясним физический смысл коэффициента τ , фигурирующего в формуле (6.2). Предположим, что после того, как скорость электронов достигла стационарного значения v_d , электрическое поле ε

было выключено. Вследствие столкновений электронов с дефектами решетки эта скорость начнет уменьшаться, а электронный газ постепенно переходить в равновесное состояние. Такие процессы установления равновесия называют *релаксацией*. Полагая, что $q\vec{E} = 0$, получим уравнение, описывающее процесс электронной релаксации

$$\frac{dv_d(t)}{dt} = -\frac{v_d(t)}{\tau}.$$

Проинтегрировав это уравнение, будем иметь

$$v_d(t) = v_d e^{-t/\tau},$$

где v_d — скорость дрейфа, которой обладают электроны в момент выключения поля ($t = 0$).

Отсюда следует, что параметр τ характеризует скорость установления в системе равновесного состояния. Чем меньше τ , тем быстрее возбужденная система переходит в состояние равновесия. За время $t = \tau$ скорость направленного движения электронов уменьшается в $e \approx 2,7$ раза.

Таким образом, τ — это время релаксации движения электронов после выключения поля. Для чистых металлов $\tau \approx 10^{-14}$ с. Можно считать, что электроны при своем движении рассеиваются на дефектах кристалла. Средний отрезок пути, который проходит электрон между двумя последовательными актами рассеяния на дефектах кристалла, — это *средняя длина свободного пробега электронов* λ . Если бы электроны уже в единичном акте рассеяния полностью теряли свою скорость в направлении дрейфа и возвращались в первоначальное состояние хаотического движения, то средняя длина свободного пробега равнялась бы произведению средней скорости движения электрона $\langle v \rangle$ на время свободного движения электрона t

$$\lambda = \langle v \rangle t. \quad (6.4)$$

Реально для устранения движения всей совокупности электронов в данном направлении требуется ν столкновений каждого электрона с дефектами решетки кристалла. Только после некоторого числа столкновений ν имеет место полный переход к хаотическому движению.

Время, в течение которого происходит данный процесс, есть *время релаксации*, а средний путь, который проходит электрон за это время, в соответствии с формулой (6.4) равен

$$L = \lambda v = \langle v \rangle \tau. \quad (6.5)$$

Величина L называется *средней транспортной длиной свободного пробега электрона*. Из выражения (6.5) следует, что время релаксации в этом случае определяется как

$$\tau = \frac{v\lambda}{\langle v \rangle}. \quad (6.6)$$

Сам факт, что под действием электрического поля \vec{E} в проводнике возникает дрейф свободных носителей заряда, свидетельствует о том, что поле \vec{E} изменяет характер распределения свободных электронов по квантовым состояниям. На рис. 6.1 штриховыми линиями показаны графики функций распределения по скоростям для электронов после установления постоянной скорости дрейфа.

Влияние внешнего поля на функцию распределения электронов по скоростям сводится к смещению всего распределения на величину $v_d = q \frac{\varepsilon \tau}{m_{\text{эф}}}$ в направлении, противоположном вектору \vec{E} .

Вследствие такого смещения функция распределения перестает быть симметричной относительно оси ординат и средняя скорость движения электронов в направлении оси абсцисс будет равна скорости дрейфа, т. е. $\langle v \rangle = v_d$ [6].

Зная скорость дрейфа v_d электрона, можно вычислить плотность электрического тока и удельную электропроводность. Построим внутри проводника цилиндр с площадью основания, равной единице, и образующей, совпадающей по направлению со скоростью дрейфа \vec{v}_d (рис. 6.2). Все электроны, заключенные в этом цилиндре, в течение 1 с пройдут через основание цилиндра и образуют ток, плотность которого

$$\vec{j} = -qn\vec{v}_d = qni\vec{e},$$

где n — концентрация электронов.

Используя соотношение (6.1), получим

$$\sigma = qni. \quad (6.7)$$

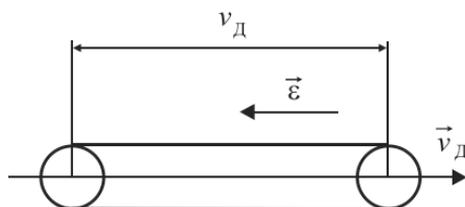


Рис. 6.2. Схема однородного стержня, принятая для расчета удельной электропроводности проводника

Наконец, согласно формулам (6.3) и (6.6), получим для коэффициента *удельной электропроводности* следующее выражение:

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m_{\text{эф}}} = \frac{nq^2}{m_{\text{эф}}} \frac{\lambda v}{\langle v \rangle}. \quad (6.8)$$

6.3. Электропроводность невырожденного и вырожденного электронного газа. Связь тепловых и электрических свойств кристаллов. Закон Видемана–Франца–Лоренца

В случае *невырожденного электронного газа* плотность заполнения зоны проводимости электронами небольшая, и они практически не встречаются друг с другом. Электроны являются свободными в том смысле, что на движение любого из них не оказывает влияние движение других электронов. Поэтому все электроны проводимости невырожденного газа принимают участие в создании электрического тока.

В формулы (6.3) и (6.8) для подвижности электронов и коэффициента удельной электропроводности невырожденного газа входят значения длины свободного пробега λ , числа столкновений ν , скорости движения электронов $\langle v \rangle$ и времени релаксации τ , усредненные по всему коллективу. Параметры электронов зоны проводимости, обладающих разными энергиями и импульсами, должны быть статистически усреднены. Учитывая это обстоятельство, подвижность электронов (6.3) можно записать в виде

$$u = \frac{q}{m_{\text{эф}}} \frac{\lambda v}{\langle v \rangle}. \quad (6.9)$$

Иная картина наблюдается для вырожденного газа. В этом случае все квантовые состояния, расположенные левее v_F (см. рис. 6.1, а), заняты электронами. Поэтому внешнее электрическое поле воздействует лишь на электроны, расположенные у уровня Ферми, переводя их на более высокие по энергиям свободные уровни, как показано двухсторонней стрелкой $1 \leftrightarrow 1'$. Это означает, что в вырожденном газе в формировании электропроводности участвуют не все свободные электроны, а лишь те из них, которые расположены непосредственно около уровня Ферми.

Поэтому в формулах (6.3) и (6.8) для подвижности и электропроводности под τ следует понимать время релаксации тех электронов проводимости, энергия которых практически равна энергии Ферми. Обозначив это время через τ_F , имеем для подвижности электронов и удельной электропроводности

$$u = \frac{q}{m_{\text{эф}}} \tau_F = \frac{q}{m_{\text{эф}}} \frac{\lambda_F v_F}{v_F}; \quad (6.10)$$

$$\sigma = \frac{nq^2}{m_{\text{эф}}} \tau_F = \frac{nq^2}{m_{\text{эф}}} \frac{\lambda_F v_F}{v_F}, \quad (6.11)$$

где λ_F — длина свободного пробега электронов с энергией Ферми; v_F — скорость электронов, обладающих энергией Ферми; v_F — число столкновений, в результате которых исчезает дрейфовая скорость электронов, обладающих энергией Ферми, в направлении действия внешнего электрического поля \vec{E} .

Наличие в кристалле электронного газа обуславливает не только перенос электрического заряда под действием внешнего электрического поля напряженностью \vec{E} , приводящий к появлению электрического тока, но и перенос тепловой энергии при наличии в кристалле градиента температуры. Поэтому между электропроводностью твердых тел и теплопроводностью электронов существует связь, именуемая **законом Видемана–Франца–Лоренца**.

Экспериментально Видеманом, Францем и Лоренцом было показано, что отношение коэффициента теплопроводности металлов k к удельной электропроводности σ прямо пропорционально абсолютной температуре металла T :

$$\frac{k}{\sigma} = LT.$$

Коэффициент пропорциональности L называется *числом Лоренца*. Поделив выражение для коэффициента теплопроводности металла, который в данном случае совпадает с его электронной составляющей, т. е.

$$k_e = \frac{\pi^2 k_B}{3} v_F \ell_e n_F, \quad (6.12)$$

на удельную электропроводность для металлов, определяемую формулой (6.11), получим

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 T, \quad (6.13)$$

где $n_F = n \frac{k_B T}{2E_F}$; $\ell_e = \lambda_F v_F$; $2E_F = m_{\text{эф}} v_F^2$.

Здесь параметр n_F определяется согласно формуле (6.4) при учете, что $\ell_e = \lambda_F v_F$. Откуда из сравнения формул (6.13) и (6.12) имеем для числа Лоренца теоретическую оценку

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}.$$

Приведенные в табл. 6.1 экспериментальные значения числа Лоренца хорошо согласуются с теоретической оценкой [6].

Таблица 6.1

**Экспериментальные значения числа Лоренца L
для некоторых чистых металлов при температуре $T = 273 \text{ К}$**

Металл	Ag	Au	Cd	Cu	Ir	Mo	Pb
$L \cdot 10^8, \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}$	2,31	2,35	2,42	2,23	2,49	2,61	2,47

В полупроводниках и металлах теплопроводность не является чисто электронной. Значительную долю в ней составляет решеточная составляющая.

Однако и для полупроводников электронная теплопроводность подчиняется закону Видемана–Франца–Лоренца с той лишь разницей, что число Лоренца для полупроводников оценивается как

$$L = 2 \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \approx 1,47 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}.$$

6.4. Зависимость подвижности носителей зарядов от температуры

В области *высоких температур* большое значение имеет рассеяние электронов на тепловых колебаниях решетки (фононах). Каждый атом решетки совершает беспорядочные колебания около положения равновесия, оставаясь в пределах сферы с радиусом, равным амплитуде колебаний a .

Площадь поперечного сечения сферы $S = \pi a^2$ можно считать сечением рассеяния колеблющегося атома. Длина свободного пробега электрона обратно пропорциональна этой площади: $\lambda \sim 1/S \sim 1/a^2$, а энергия колеблющегося атома пропорциональна квадрату амплитуды колебаний: $E \sim a^2$.

С другой стороны, в области высоких температур ($T > \Theta_D$) средняя энергия атомов, совершающих тепловые колебания, прямо пропорциональна абсолютной температуре кристалла $E \sim T$.

Следовательно, в этой области длина свободного пробега электронов, обусловленная рассеянием на фононах, обратно пропорциональна абсолютной температуре:

$$\lambda \sim \frac{1}{T}. \quad (6.14)$$

Этот результат можно получить иначе. В области высоких температур концентрация фононов пропорциональна абсолютной температуре кристалла $n_\phi \sim T$. При рассеянии электронов на фононах длина свободного пробега электронов обратно пропорциональна концентрации фононов и, следовательно, абсолютной температуре $\lambda \sim 1/n_\phi \sim 1/T$.

Используя соотношение (6.14) и выражения для подвижностей зарядов невырожденного и вырожденного газов (6.9) и (6.10),

получим оценки *подвижности электронов в области высоких температур*:

- для невырожденного электронного газа $u \sim \frac{\lambda}{\langle v \rangle} \sim T^{-3/2}$;
 - для вырожденного электронного газа
- $$u \sim \frac{\lambda_F}{v_F} \sim \frac{T^{-1}}{\text{const}} \sim T^{-1}. \quad (6.15)$$

Таким образом, в области высоких температур при рассеянии носителей зарядов на фононах есть различия в температурных зависимостях подвижностей носителей тока для металлов (вырожденный электронный газ) и полупроводников (невырожденный газ электронов и дырок).

В области *низких температур* принципиальное значение имеет рассеяние электронов на ионизированных примесных атомах. Рассеяние состоит в том, что ионы примеси отклоняют электроны, проходящие вблизи них, и тем самым уменьшают скорость их движения в первоначальном направлении (рис. 6.3).

До отклонения электрона положительно заряженным ионом (см. рис. 6.3) его скорость в направлении линии поля напряженностью $\vec{\epsilon}$ равна \vec{v}_0 , после рассеяния она изменилась до величины \vec{v}'_0 .

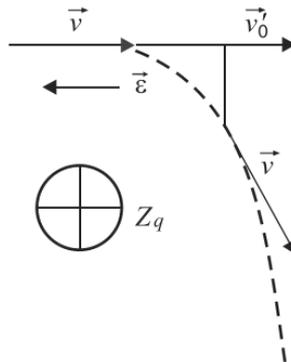


Рис. 6.3. Схема рассеяния ионом электрона, движущегося вдоль линии действия внешнего электрического поля $\vec{\epsilon}$

Задача о рассеянии заряженных частиц была решена Резерфордом на примере рассеяния α -частиц ядрами химических элементов [20]. В применении к нашему случаю оценку числа столкновений элек-

трона с ионами до полного исчезновения составляющей скорости в первоначальном направлении (вдоль линии внешнего поля $\vec{\epsilon}$), согласно Резерфорду, можно записать в виде

$$v \sim v^4 \left(\frac{\epsilon_d}{Z_q} \right)^2 m_{\text{эф}}, \quad (6.16)$$

где v — скорость электрона; ϵ_d — относительная диэлектрическая постоянная кристалла; Z_q — величина заряда рассеивающего иона.

Чем выше первоначальная скорость электронов v , больше эффективная масса $m_{\text{эф}}$, меньше заряд примесного иона Z_q , тем меньше отклоняется электрон от направления первоначального движения, тем большее число столкновений ν электрона с ионами требуется для того, чтобы его существенно изменить.

С увеличением заряда рассеивающего иона число столкновений ν уменьшается. Учитывая это и подставляя соотношение (6.16) в формулы для подвижностей зарядов в невырожденном и вырожденном газах (6.9) и (6.10), получим оценки **подвижности носителей зарядов в области низких температур**:

- для невырожденного электронного газа

$$\mu(T) \sim \frac{\nu \lambda}{\langle \nu \rangle} \ll \nu >^3 \sim T^{3/2},$$

- для вырожденного электронного газа

$$\mu \sim \frac{\nu_F \lambda_F}{v_F} \sim \nu_F^3 = \text{const}. \quad (6.17)$$

Итак, подвижность носителей зарядов в области низких температур обусловлена рассеянием их на ионах примесей, пропорциональна $T^{3/2}$ для проводников с невырожденным газом и не зависит от температуры для проводников с вырожденным газом.

На рис. 6.4 показана зависимость подвижности носителей заряда от величины $1/T$ для невырожденного газа электронов в металлическом натрии.

Мы рассмотрели ситуацию, когда в области низких температур основное влияние на подвижность носителей зарядов имеет рассеяние на ионизированных примесных атомах.

Однако для *очень чистых металлов*, содержащих мало примесей, основным механизмом рассеяния носителей зарядов в об-

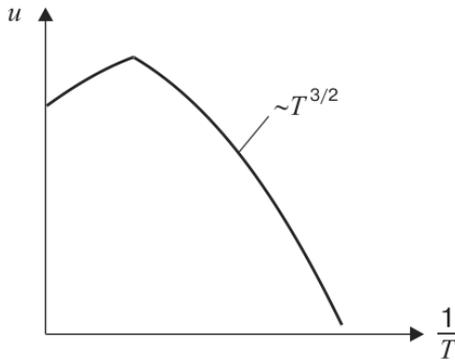


Рис. 6.4. Зависимость подвижности u зарядов от обратной температуры в случае невырожденного электронного газа в металлическом натрии

ласти низких температур так же является рассеяние на фононах. Найдем температурную зависимость подвижности зарядов $u(T)$ в этом случае.

При рассеянии электронов на фононах длина свободного пробега электронов λ обратно пропорциональна концентрации фононов: $n_\phi \sim T^3$ (в соответствии с зависимостью числа нормальных колебаний в области низких температур). Тогда оказывается, что $\lambda \sim \frac{1}{n_\phi} \sim T^{-3}$. Теперь определим среднее число столкновений ν ,

которое должен претерпеть электрон до полной потери своей скорости в первоначальном направлении.

При низких температурах импульс фонона много меньше импульса электрона, т. е. $p_\phi \ll p_e$, значит, число столкновений электрона с фононами должно быть очень большим ($\nu \gg 1$) и существенно зависеть от температуры, ибо с ростом T увеличивается p_ϕ .

На рис. 6.5 показано изменение импульса электрона, испытавшего квазиупругое столкновение с фононом в точке А.

До столкновения электрон имел импульс \vec{p}_e^0 , после столкновения — \vec{p}_e . Поскольку столкновение квазиупругое, то абсолютная величина импульса электрона не меняется: $p_e^0 = p_e$, изменяется лишь направление импульса в соответствии с равенством $\vec{p}_e = \vec{p}_e^0 + \vec{p}_\phi$. Вследствие изменения направления импульса электрона его значение в первоначальном направлении уменьшится на Δp_e . Треугольник BAC (см. рис. 6.5) — равнобедренный

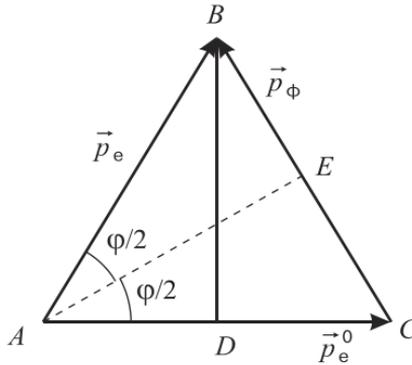


Рис. 6.5. Схема упругого рассеяния электрона на фононе в точке *A*. Импульс электрона изменяется лишь по направлению

($AB = AC = |\vec{p}_e^0| = |\vec{p}_e|$). Тогда из треугольника *BCD* следует: $DC = \Delta p_e = p_\phi \sin \frac{\varphi}{2}$, где φ — угол рассеяния электрона на фононе.

Из прямоугольного треугольника *AEB* видно, что $\sin \frac{\varphi}{2} = \frac{p_\phi}{2p_e}$.

Поэтому в результате одного столкновения электрона с фононом изменение его импульса в первоначальном направлении равно $\Delta p_e = \frac{p_\phi^2}{2p_e}$. Для полного исчезновения импульса электрона \vec{p}_e^0 требуется следующее число упругих столкновений с фононами:

$$\nu = \frac{p_e}{\Delta p_e} \approx 2 \left(\frac{p_e}{p_\phi} \right)^2 \sim \frac{1}{p_\phi^2}$$

Как известно из теории нормальных колебаний, в области низких температур энергия тепловых колебаний решетки (энергия фононного газа) пропорциональна четвертой степени температуры: $E_\phi \sim T^4$, а концентрация фононов пропорциональна кубу абсолютной температуры кристалла: $n_\phi \sim T^3$. Поэтому в области низких температур средняя энергия одного фонона прямо пропорциональна температуре кристалла $\langle \varepsilon_\phi \rangle = \frac{E_\phi}{n_\phi} \sim T$.

Поскольку импульс фонона равен $p_\phi = \frac{\varepsilon_\phi}{v_s}$, где v_s — скорость звука в кристалле, то импульс фонона в области низких температур также прямо пропорционален T : $p_\phi \sim T$. Значит, число упругих столкновений электрона с фононами, необходимое для полного его перехода к хаотическому движению обратно пропорционально абсолютной температуре кристалла: $\nu \sim \frac{1}{p_\phi^2} \sim T^{-2}$.

Подставляя в формулу для подвижности носителей зарядов в вырожденном газе (6.10) оценочные соотношения $\lambda_F \sim T^{-3}$, $\nu_F \sim T^{-2}$, приходим к выводу, что **подвижность носителей зарядов в чистых металлах в области низких температур** отвечает соотношению

$$u(T) \sim \frac{\nu_F \lambda_F}{\nu_F} \sim T^{-5}. \quad (6.18)$$

На рис. 6.6 показано изменение подвижности носителей зарядов $u(T)$ для чистых металлов в зависимости от температуры. В области высоких температур ($T > \Theta_D$) для подвижности имеем $u(T) \sim T^{-1}$. При низких температурах ($T \ll \Theta_D$) подвижность носителей зарядов следует функции $u(T) \sim T^{-5}$. В промежуточной области происходит постепенный переход от зависимости $u(T) \sim T^{-1}$ к зависимости $u(T) \sim T^{-5}$.

В области температур, близких к абсолютному нулю, тепловые колебания решетки ослабевают настолько, что основное значение

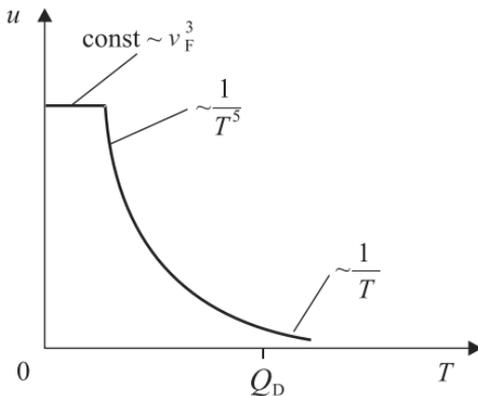


Рис. 6.6. Зависимость подвижности носителей зарядов от температуры для чистых металлов (вырожденный электронный газ)

приобретает рассеяние носителей на примесных атомах. Тогда подвижность носителей зарядов перестает зависеть от температуры [см. формулу (6.17)].

6.5. Электропроводность чистых металлов и металлических сплавов

У чистых металлов носителями зарядов обычно являются электроны проводимости. Лишь в некоторых металлах (Be, Zn) носителями зарядов служат дырки. Поскольку в металлах температура не влияет на концентрацию электронов, то зависимость удельной электропроводности $\sigma(T)$ определяется температурной зависимостью подвижности носителей зарядов $u(T)$ для вырожденного электронного газа. Подставив в формулу (6.7) для σ зависимость $u(T)$ для вырожденного газа электронов согласно соотношениям (6.15) и (6.18), будем иметь следующие температурные зависимости *удельной электропроводности и удельного сопротивления для чистых металлов*:

- в области высоких температур ($T \gg \Theta_D$), $\sigma(T) \sim \frac{1}{T}$, $\rho(T) \sim T$;
- в области низких температур ($T \ll \Theta_D$), $\sigma(T) \sim \frac{1}{T^5}$, $\rho(T) \sim T^5$.

На рис. 6.7 показана кривая, описывающая зависимость удельного сопротивления чистых металлов от температуры. В области абсолютного нуля, где основное значение имеет рассеяние электронов на примесных атомах, есть участок (ρ_n), параллельный оси температур.

В табл. 6.2 приведены значения удельной электропроводности ряда чистых металлов при комнатной температуре, представленные теорией (σ_r), и определяемые экспериментально (σ_s). Из данных этой таблицы видно, что соответствие теории опыту наблюдается у щелочных металлов Na и K, для которых состояния электронов проводимости близки к состояниям свободных электронов. С увеличением атомного веса металлов растет потенциальная энергия взаимодействия электронов проводимости с ядрами атомов, находящихся в узлах решетки, поэтому приближение эффективной массы выполняется хуже.

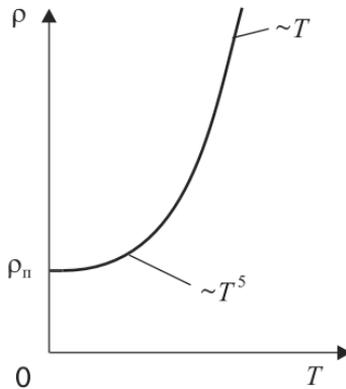


Рис. 6.7. Зависимость удельного сопротивления ρ от температуры для чистых металлов

Таблица 6.2

Экспериментальные σ_3 и теоретические σ_T значения удельной электропроводности ряда чистых металлов при комнатной температуре

Металл	Na	K	Rb	Cu	Ag	Au
$\sigma_T \cdot 10^{-8}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	22	14	20	100	90	107
$\sigma_3 \cdot 10^{-8}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	23	15	8	64	67	68

В *металлических сплавах* концентрация носителей зарядов также, как и у чистых металлов, не зависит от температуры, а температурная зависимость $\sigma(T)$ целиком определяется соответствующей зависимостью подвижности носителей от температуры сплава.

Предположим, что в идеальной решетке металла *A*, обладающей строгой периодичностью, часть узлов беспорядочно замещена атомами металла *B*. Такое нарушение периодичности потенциала решетки металлического сплава приводит к дополнительному рассеянию носителей зарядов и, как следствие, к добавочному сопротивлению. Как показал Нордгейн [19], в простейшем случае двухкомпонентных сплавов подвижность носителей зарядов, обусловленная их рассеянием на атомах примеси, определяется следующим приближенным соотношением:

$$u_{\text{all}} \sim \frac{1}{\omega(1-\omega)},$$

где ω и $(1 - \omega)$ — относительные доли компонентов-металлов, образующих сплав. Следовательно, удельное сопротивление сплава находится как $\rho = \beta\omega(1 - \omega)$, где $\beta = \text{const}$. Функция $f(\omega) = \omega(1 - \omega)$ обладает максимумом при $\omega = 1/2$.

Обычно удельное сопротивление сплавов больше удельного сопротивления компонентов. Но при определенном соотношении компонентов сплавы образуют металлические объединения с упорядоченной внутренней структурой, и сопротивление, обусловленное рассеянием на примесных атомах, практически полностью исчезает.

Для сплавов Cu и Au такая структура возникает при соотношении компонентов, отвечающем стехиометрическому составу Cu_3Au . Это подтверждает квантовую природу электропроводности, согласно которой причиной электрического сопротивления твердых тел являются не столкновения свободных электронов с атомами узлов решетки, а рассеяние их на дефектах решетки, вызываемых нарушениями периодичности ее потенциала.

Идеально правильная бездефектная решетка, обладающая строго периодическим потенциалом, не способна рассеивать свободные носители зарядов и поэтому должна обладать нулевым сопротивлением. Данное утверждение подтверждается экспериментами с предельно чистыми металлами в области низких температур: по мере повышения чистоты металлов их сопротивление вблизи абсолютного нуля непрерывно падает, стремясь к нулю [21–23].

При небольшом содержании примеси в формуле $\rho = \beta\omega(1 - \omega)$ можно положить $(1 - \omega) \approx 1$, в таком случае $\rho_{\text{all}} \sim \omega$. Подобное удельное сопротивление не зависит от температуры и сохраняется при абсолютном нуле. Это так называемое *остаточное сопротивление* $\rho_{\text{п}}$ (см. рис. 6.7). При температуре, отличной от абсолютного нуля, к остаточному сопротивлению $\rho_{\text{п}}$ присоединяется сопротивление $\rho_{\text{т}}$, обусловленное рассеянием электронов на тепловых колебаниях кристаллической решетки, и общее удельное сопротивление является суммой $\rho = \rho_{\text{п}} + \rho_{\text{т}}$. Это соотношение отражает *правило Матиссена* об аддитивности удельного сопротивления.

Рассмотрим теперь температурный коэффициент сопротивления α , выражающий относительное изменение сопротивления проводника ρ при нагревании его на 1 К. Поскольку для чистых

металлов $\rho = \rho_T$, то $\alpha = \frac{1}{\rho_T} \frac{d\rho_T}{dT}$. Как показывает эксперимент, для

чистых металлов $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Температурный коэффициент сопротивления некоторых металлов и сплавов представлен в табл. 6.3.

Для сплавов $\rho = \rho_{\Pi} + \rho_T$, поэтому коэффициент сопротивления сплавов $\alpha_{\text{all}} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{\rho_{\Pi} + \rho_T} \frac{d\rho_T}{dT}$. Поскольку $\rho_{\Pi} = \text{const} \neq f(T)$, то

для α_{all} можно записать следующее выражение

$$\alpha_{\text{all}} = \left(\frac{1}{\rho_{\Pi} \rho_T^{-1} + 1} \right) \frac{1}{\rho_T} \frac{d\rho_T}{dT} = \frac{\alpha}{1 + \rho_{\Pi} \rho_T^{-1}}, \quad (6.19)$$

где α — температурный коэффициент сопротивления чистых металлов.

Таблица 6.3

Экспериментальные значения температурного коэффициента сопротивления α для некоторых металлов и сплавов

Чистый металл или сплав	Cu	Sn	Ni	Бронза (28% Cu + 12% Sn)	Нихром (80% Ni + 20% Cr)	Константан (54% Cu + 46% Ni)
$\alpha \cdot 10^3, \text{ K}^{-1}$	4,1	4,2	6,2	0,5	0,13	- 0,004

Из формулы (6.19) видно, что α_{all} меньше α чистых металлов, причем тем меньше, чем больше остаточное удельное сопротивление ρ_{Π} по сравнению с ρ_T . Обычно ρ_{Π} на порядок больше, чем ρ_T , поэтому α_{all} на порядок меньше температурного коэффициента сопротивления чистого металла, что подтверждено опытом (см. табл. 6.3).

Однако во многих случаях температурная зависимость $\rho(T)$ более сложная по сравнению с равенством $\rho = \rho_{\Pi} + \rho_T$ и температурный коэффициент много меньше величины, определяемой формулой (6.19). Более того, часто он зависит от температуры и может быть отрицательным, что говорит о том, что с ростом температуры удельное сопротивление уменьшается.

Высокое удельное сопротивление и низкий температурный коэффициент сопротивления открывают широкие возможности для прак-

тического применения сплавов при изготовлении переменных сопротивлений (реостатов), используемых в различных областях техники.

6.6. Явление сверхпроводимости.

Щели в энергетическом спектре сверхпроводника

В 1911 г. немецкий физик Камерлинг-Оннес, проводя опыты с чистой ртутью, обнаружил, что при $T = 4,2$ К электрическое сопротивление ртути очень близко к нулю. Это явление получило название *сверхпроводимости*. Температура T_k , при которой происходит переход в сверхпроводящее состояние, называется *критической температурой перехода*. Для металлов тантала, олова и свинца она равна 2,35 К; 3,78 К; 7,19 К соответственно. Согласно закону Ома $\rho = \frac{\varepsilon}{j}$, где j — плотность тока; ε — напряженность электрического поля.

Требование $\rho = 0$ при конечной величине $j \neq 0$ означает, что напряженность электрического поля в сверхпроводнике в любой его точке равна нулю: $\varepsilon = 0$.

В настоящее время сверхпроводимость обнаружена у нескольких десятков чистых химических элементов, а также у сотен сплавов и химических соединений. Температуры перехода для них колеблются от 0,01 до 20 К.

В 1933 г. Майсснер и Оксенфельд обнаружили, что магнитное поле выталкивается из сверхпроводника независимо от того, чем это поле создано — внешним источником или током, текущим по самому сверхпроводнику. Это означает, что магнитная индукция B внутри сверхпроводника всегда равна нулю. Иначе говоря, сверхпроводник является идеальным диамагнетиком с магнитной восприимчивостью $\chi = -1$. В обычных диамагнетиках значения $|\chi| \ll 1$. Таким образом, сверхпроводимости соответствует идеальная проводимость и идеальный диамагнетизм.

Сверхпроводящее состояние проводника можно нарушить внешним магнитным полем \vec{H} . Напряженность магнитного поля H_k , необходимая для ликвидации сверхпроводящего состояния, называется *критической*.

Величина H_k зависит от температуры: при $T = T_k$ очевидно, что $H_k(T_k) = 0$. С понижением температуры значение H_k непрерывно растет и достигает максимума при абсолютном нуле. Температур-

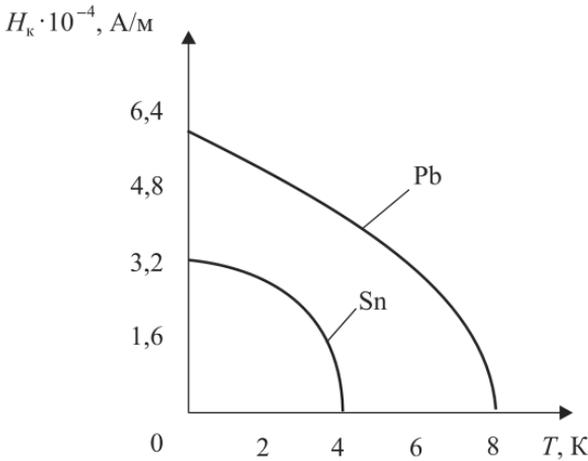


Рис. 6.8. Зависимости значений напряженности критического магнитного поля от температуры для свинца и олова

ная зависимость $H_c(T)$ для свинца и олова показана на рис. 6.8. С точки зрения зонной теории твердых тел любой металл можно рассматривать как потенциальную яму, заполненную электронами вплоть до уровня Ферми E_F .

На рис. 6.9 изображена кривая $E(k)$, где тонкие горизонтальные линии представляют собой занятые энергетические уровни, верхняя горизонтальная линия — энергия уровня Ферми E_F , величины k_F и $-k_F$ — волновые числа, соответствующие энергии Ферми. Под влиянием внешнего электрического поля напряженностью $\bar{\epsilon}$ распределение электронов по состояниям меняется: электроны переходят из области отрицательных волновых чисел k в область положительных k (см. рис. 6.9, б). Такие переходы возможны, поскольку над уровнем Ферми E_F в зоне проводимости много незаполненных уровней, на которые электроны могут переходить под влиянием внешнего поля ϵ . Импульс электронов зоны проводимости увеличивается на $\Delta p = \hbar \Delta k = q\epsilon \Delta t$, в результате чего возникает электрический ток, плотность которого $j = qnv = qn \frac{q\epsilon \Delta t}{m} = \frac{q^2 n \epsilon \Delta t}{m}$ может неограниченно расти с течением

времени. Поскольку, с другой стороны, $j = \sigma \epsilon$, то удельная электропроводность проводника равна

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \sigma = \infty. \quad (6.20)$$

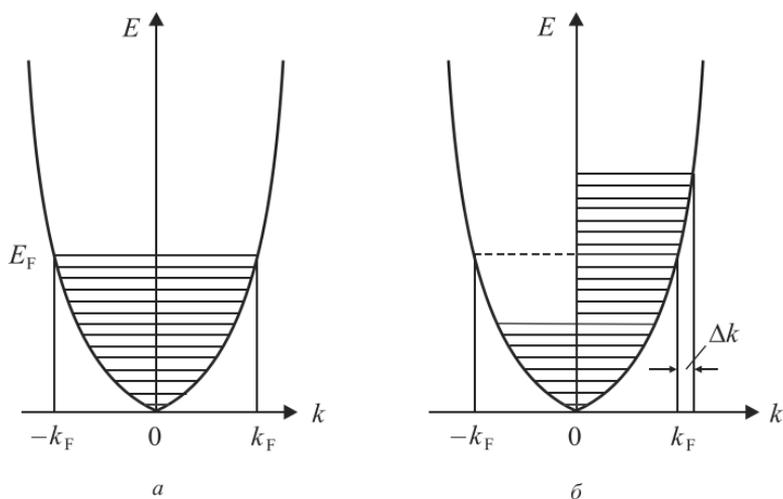


Рис. 6.9. Заполнение энергетических уровней электронами с разными значениями волнового числа k : *a* — внешнее электрическое поле отсутствует ($\varepsilon = 0$); *б* — внешнее электрическое поле присутствует ($\varepsilon \neq 0$). Величине Δk , пропорциональной изменению импульса электронов, соответствуют уровни энергии, превышающие значение энергии Ферми E_F

Но условие (6.20) не может быть реализовано, так как этому мешают процессы рассеяния электронов на дефектах решетки и фонах. Наиболее существенными при этом являются процессы упругого рассеяния, при которых импульс электронов меняется на прямо противоположный, что соответствует их переходу из правой части распределения $E(k)$ в левую, где величина волнового числа k становится отрицательной (см. рис. 6.9).

Процессы рассеяния электронов на фонах протекают с тем большей скоростью, чем сильнее нарушено под действием поля напряженностью $\vec{\varepsilon}$ равновесное распределение электронов по состояниям. Эти процессы ограничивают скорость дрейфа электронов и плотность тока: $v_d = \frac{q\varepsilon\tau_F}{m}$; $j = \frac{q^2 n \varepsilon \tau_F}{m}$, и соответственно

удельную электропроводность: $\sigma = \frac{q^2 n \tau_F}{m}$, где τ_F — время релаксации электронов с энергиями, расположенными около уровня Ферми. Для того чтобы акты упругого рассеяния электронов на

фононах могли происходить, необходимо выполнение двух условий:

1) должны существовать состояния, в которые способны переходить электроны при рассеянии, иначе говоря, уровни энергии, соответствующие этим состояниям, должны обязательно принадлежать разрешенной зоне;

2) состояния (уровни энергии), в которые могут переходить электроны, не должны быть заняты другими электронами [24–26].

Для обычного металла, имеющего энергетический спектр электронов зоны проводимости, показанный на рис. 6.9, оба эти условия выполняются, что обеспечивает упругие процессы рассеяния электронов на фононах. Возникает вопрос: можно ли построить такую модель энергетического спектра электронов проводимости, которая предотвращала бы протекание процессов упругого рассеяния даже при наличии рассеивателей — фононов и примесных атомов? Оказывается, что это возможно. Подобный спектр показан на рис. 6.10, *а*. В этом энергетическом спектре в зоне проводимости имеется *щель* размером E_{sp} , посередине которой расположен уровень Ферми с энергией E_F . Нижняя часть зоны проводимости заполнена электронами полностью, верхняя часть, расположенная над щелью, совершенно пустая. В отличие от полупроводника, где запрещенная зона энергетических уровней не меняет своего положения под действием внешнего поля $\vec{\epsilon}$, щель E_{sp} в зоне проводимости металла должна двигаться под действием поля вместе с электронным распределением, как показано на рис. 6.10, *б*. За время Δt волновой вектор электронов увеличивается по модулю на $\Delta k = \frac{q\epsilon\Delta t}{\hbar}$ и щель E_{sp} смещается вместе с распределением справа налево в зависимости от размера Δk [6].

Рассмотрим возможность рассеяния электрона Э, расположенного на верхнем уровне правой полузоны. На рис. 6.10, *б* стрелками 1, 2, 3 показаны возможные способы рассеяния этого электрона. Стрелка 1, параллельная оси k , означает упругое рассеяние электрона с изменением k на $-k$; стрелка 2 — переход электрона на верхние занятые энергетические уровни левой полузоны; стрелка 3 — переходы на незанятые свободные энергетические уровни верхней части левой полузоны. Легко видеть, что переходы по стрелке 1 запрещены, так как они ведут в запрещенную

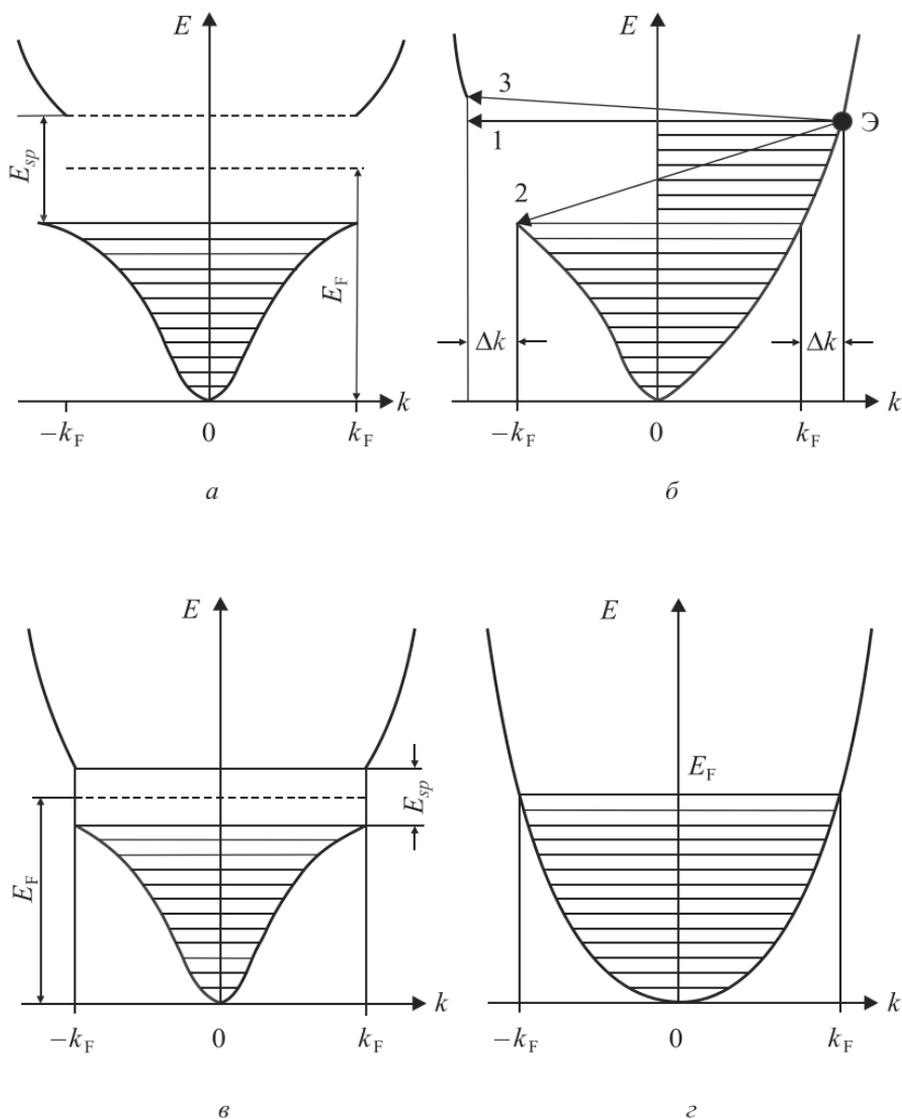


Рис. 6.10. Щели E_{sp} энергетического спектра электронов проводимости в сверхпроводнике: *a* — щель при отсутствии внешнего электрического поля; *б* — щель при наличии внешнего электрического поля; *в* — приближение границ щели к уровню Ферми при повышении температуры; *г* — исчезновение щели при температуре T_k

область энергий, определяемую E_{sp} ; переходы, указанные стрелкой 2, запрещены согласно принципу Паули, поскольку уровни нижней части левой полужоны уже заняты электронами; переходы согласно стрелке 3 хотя и разрешены, но требуют для своей реализации энергии, сравнимой с E_{sp} . Если температура металла достаточно низкая, так что энергия возбуждаемых ею фононов меньше энергии щели: $\hbar\omega_{\phi} < E_{sp}$, то эти переходы также неосуществимы.

Таким образом, в металле, электроны проводимости которого обладают энергетическим спектром с «подвижной щелью», процессы рассеяния, ограничивающие электропроводность, в определенных условиях протекать не могут даже при наличии таких рассеивателей, как фононы.

Поэтому подобный металл может приобрести идеальную проводимость, свойственную сверхпроводникам.

Обратим внимание на одно важное обстоятельство. У вершины заполненной зоны проводимости касательная к кривой $E(k)$ параллельна оси k , т. е. $\frac{dE(k)}{dk} = 0$. Поэтому скорость поступательного

движения электронов, занимающих расположенные здесь уровни энергии, равна $v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} = 0$, хотя импульс \vec{p}_F и волновой вектор

$\vec{k}_F = \frac{\vec{p}_F}{\hbar}$ таких электронов весьма большие, отличные от нуля ве-

личины. Данное свойство электронов, находящихся у вершины заполненной зоны проводимости, является существенным при построении модели сверхпроводимости металлов.

Итак, наличие у металлов энергетического спектра электронов проводимости с «подвижной щелью» объясняет феномен сверхпроводимости в области низких температур. Опыт подтверждает наличие подобной щели в энергетическом спектре электронов в зоне проводимости.

Один из таких экспериментов основан на изучении поглощения металлами электромагнитных волн инфракрасной области. На сверхпроводник направляли поток электромагнитных волн и непрерывно меняли их частоту ω . До тех пор, пока энергия квантов $\hbar\omega$ остается меньше ширины щели E_{sp} , энергия излучения поглощаться сверхпроводником не может. При частоте ω_k , для которой $\hbar\omega_k = E_{sp}$, должно начаться интенсивное поглощение электромаг-

нитного излучения. Измерив ω_k , оценивают величину E_{sp} в энергетическом спектре электронов проводимости металла.

В табл. 6.4 представлены значения энергетических щелей для ряда металлов с указанием температуры перехода T_k в сверхпроводящее состояние и сравнение их с величиной $3,5k_B T_k$, определяющей ширину щели теоретически [6].

Таблица 6.4

Теоретические $3,5k_B T_k$ и экспериментальные E_{sp} значения энергетических щелей для некоторых металлов при температуре T_k перехода в сверхпроводящее состояние

Металл	Al	Sn	Hg	V	Pb	Nb
$E_{sp}(0) \cdot 10^3$, эВ	3,26	11,0	16,4	14,3	21,4	22,4
T_k , К	1,2	3,73	4,15	4,9	7,19	9,22
$3,5k_B T_k$, эВ	3,6	11,2	12,5	14,8	21,7	27,7

Из таблицы видно, что щель в энергетическом спектре $E_{sp} \approx 10^{-3} - 10^{-2}$ эВ довольно узкая. Чем выше критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_k , тем шире щель энергетического спектра электронов проводимости металлов-сверхпроводников.

6.7. Образование электронных пар Купера. Теория Бардина–Купера–Шриффера сверхпроводимости в металлах и сплавах (БКШ-теория)

Энергетическая щель электронов проводимости у металлов, находящихся в сверхпроводящем состоянии, возникает из-за взаимодействия электронов с решеткой кристалла. Свободный электрон зоны проводимости, двигаясь сквозь решетку и взаимодействуя с ионами, отклоняет их от положения равновесия, создавая по ходу своего движения избыточный положительный заряд, к которому может притягиваться другой электрон из зоны проводимости.

Поэтому в металле, помимо обычного кулоновского отталкивания между электронами, возникает сила притяжения, связанная с наличием положительных ионов. Если эта сила больше силы

отталкивания, то энергетически выгодным становится объединение электронов в «связанные пары», которые носят название *электронных пар Купера* [27, 28].

Щелевой характер энергетического спектра электронов проводимости, от которого зависят значение критического поля H_c , тепловые и электромагнитные свойства сверхпроводников, а также открытие связанных электронных пар составляют основу теории Бардина–Купера–Шриффера, элементы которой рассмотрены далее.

При образовании куперовских пар энергия системы двух электронов уменьшается на величину энергии связи E_{int} электронов в паре. Это означает, что если в обычном металле электроны зоны проводимости при $T = 0$ К обладают максимальной энергией E_F , то при переходе в состояние, при котором они связаны в пару, энергия двух электронов уменьшается на величину E_{int} , а энергия каждого из них на $E_{\text{int}}/2$, поскольку именно такую энергию надо затратить, чтобы разрушить эту пару и перевести электроны в обычное состояние.

Поэтому между верхним энергетическим уровнем электронов, находящихся в связанных парах, и нижним уровнем обычных электронов проводимости существует щель шириной E_{int} , которая необходима для появления сверхпроводимости. Эта щель подвижна, т. е. способна смещаться под действием внешнего электрического поля вместе с кривой распределения электронов по энергиям.

На рис. 6.11 показаны два спаренных электрона, движущихся вокруг индуцированного положительного заряда. Каждый электрон способен обладать большим импульсом \vec{p}_F и волновым вектором \vec{k}_F , в то время как пара в целом (центр масс пары электронов) может при этом покоиться. Это объясняет несоответствие между импульсом электронов $\vec{p}_F \neq 0$ и нулевой скоростью их поступательного движения $v \sim \frac{dE}{dk} = 0$.

Поскольку центральный положительный заряд может передвигаться под влиянием внешнего электрического поля, то куперовская пара также может свободно перемещаться по кристаллу, а энергетическая щель E_{sp} при этом смещается вместе со всем распределением электронов по энергиям, что согласуется с явлением сверхпроводимости [6].

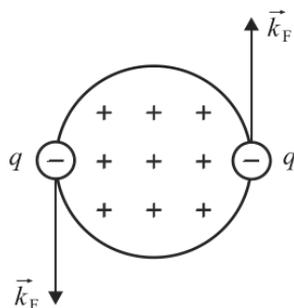


Рис. 6.11. Схема пары электронов Купера, вращающихся около индуцированного положительного заряда

Однако не все электроны зоны проводимости способны соединяться в куперовские пары. Связываются лишь те, которые могут существенно изменить свою энергию. Таковыми являются электроны, размещающиеся в узкой полосе энергий, расположенной около уровня Ферми (*фермиевские электроны*). Оценки показывают, что число таких электронов составляет порядка 10^{-4} от их общего числа, а ширина полосы — порядка $10^{-4} p_F$ [6].

На рис. 6.12 в пространстве импульсов представлена сфера Ферми радиусом p_F , на поверхности которой заштрихованы шаровые кольца шириной $d\ell$, расположенные под углами φ_i ($i = 1, 2, 3$) к оси p_y . С ростом угла φ площадь колец увеличивается. Все электроны, векторы импульсов которых своими концами попадают в область расположения таких колец в двух полушариях поверхности Ферми, образуют пары электронов с импульсами, равными по величине и противоположными по направлению, т. е. куперовские пары. Концы векторов \vec{p}_F электронов в общем случае располагаются по всей поверхности Ферми. Электроны в куперовской паре имеют противоположно направленные спины, поэтому суммарный спин пары равен нулю. С квантовой точки зрения подобное образование — это бозон, а бозоны способны в неограниченном числе накапливаться в одном и том же состоянии.

Особенностью электронов куперовских пар является их *импульсная упорядоченность*, состоящая в том, что центры масс всех пар электронов имеют одинаковый импульс, равный нулю, когда центр масс покоится, и отличный от нуля, но одинаковый для всех пар, когда они движутся по кристаллу. Это свойство делает

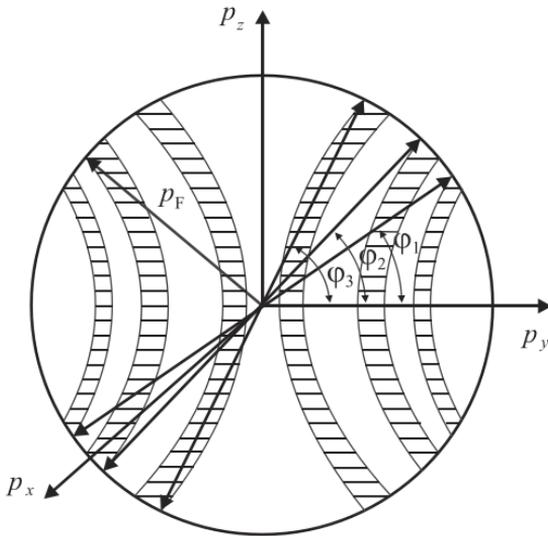


Рис. 6.12. Схема сферической поверхности Ферми с радиусом p_F

коллектив куперовских пар мало восприимчивым к рассеянию. Поэтому, если пары с помощью того или иного внешнего воздействия приведены в упорядоченное движение, то созданный ими электрический ток существует в проводнике сколь угодно долго даже после прекращения действия того фактора, который его вызвал. Таким фактором может быть электрическое поле в металле $\vec{\epsilon}$, в котором фермиевские электроны связаны в куперовские пары.

Если возбужденный внешним электрическим полем $\vec{\epsilon}$ электрический ток i продолжает оставаться неизменным и после прекращения действия поля ($i = \text{const}$ при $\vec{\epsilon} = 0$), то это является доказательством того, что металл находится в сверхпроводящем состоянии. Расчет показывает, что эффективный диаметр куперовской пары составляет $L \sim 10^{-6}$ м. В объеме L^3 , занимаемом парой, размещаются центры масс порядка 10^6 других куперовских электронных пар.

Спаривание электронов является типичным коллективным процессом. При абсолютном нуле температуры, когда все фермиевские электроны связаны в пары, энергетическая щель достигает максимальной ширины $E_{sp}(0)$. С повышением температуры появляются фононы, способные сообщать электронам при рассеянии энергию, достаточную для разрыва пары ($E_{\text{int}} = 10^{-2} - 10^{-3}$ эВ). При низких

температурах концентрация этих фононов невелика, вследствие чего случаи разрыва электронных пар весьма редки. Появление разорванных электронных пар делает щель более узкой. Границы щели приближаются к уровню Ферми (см. рис. 6.10, в). При повышении температуры концентрация фононов растет, что приводит к резкому увеличению скорости разрывов куперовских электронных пар при их рассеянии на фононах и к быстрому уменьшению ширины энергетической щели. При некоторой температуре T_k щель полностью исчезает, края ее сливаются с уровнем Ферми (см. рис. 6.10, г) и металл переходит в нормальное состояние.

Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние тем выше, чем шире щель при абсолютном нуле $E_{sp}(0)$. **Теория Бардина–Купера–Шриффера (БКШ-теория)** дает следующее выражение, связывающее T_k с $E_{sp}(0)$ [25, 26]:

$$E_{sp}(0) = 3,5k_B T_k.$$

6.8. Поведение сверхпроводника во внешнем электрическом и магнитном полях. Условия перехода от нормального к сверхпроводящему состоянию проводника

Внесем в электрическую цепь длинный цилиндрический образец из сверхпроводника (рис. 6.13, а). В момент включения в образце возникает **однородное электрическое поле** $\varepsilon = V_0/\ell$, где V_0 — разность потенциалов на образце длины ℓ . Под действием поля $\vec{\varepsilon}$ все куперовские электронные пары начинают двигаться в образце против поля с одинаковым ускорением: $a = \frac{2q\varepsilon(t)}{2m} = \frac{q\varepsilon(t)}{m}$, где $2q$ — заряд пары; $2m$ — масса электронной пары. Плотность тока j в сверхпроводнике растет со скоростью $\frac{dj}{dt} = 2q\left(\frac{n}{2}\right)\frac{dv_d}{dt} = \frac{q^2 n \varepsilon(t)}{m}$, где v_d — скорость дрейфа электронной пары; $n/2$ — число электронных пар в единице объема. Возникающий в результате электрический ток i приводит к появлению в сверхпроводнике вихревого магнитного поля \vec{H}_i (рис. 6.13, б).

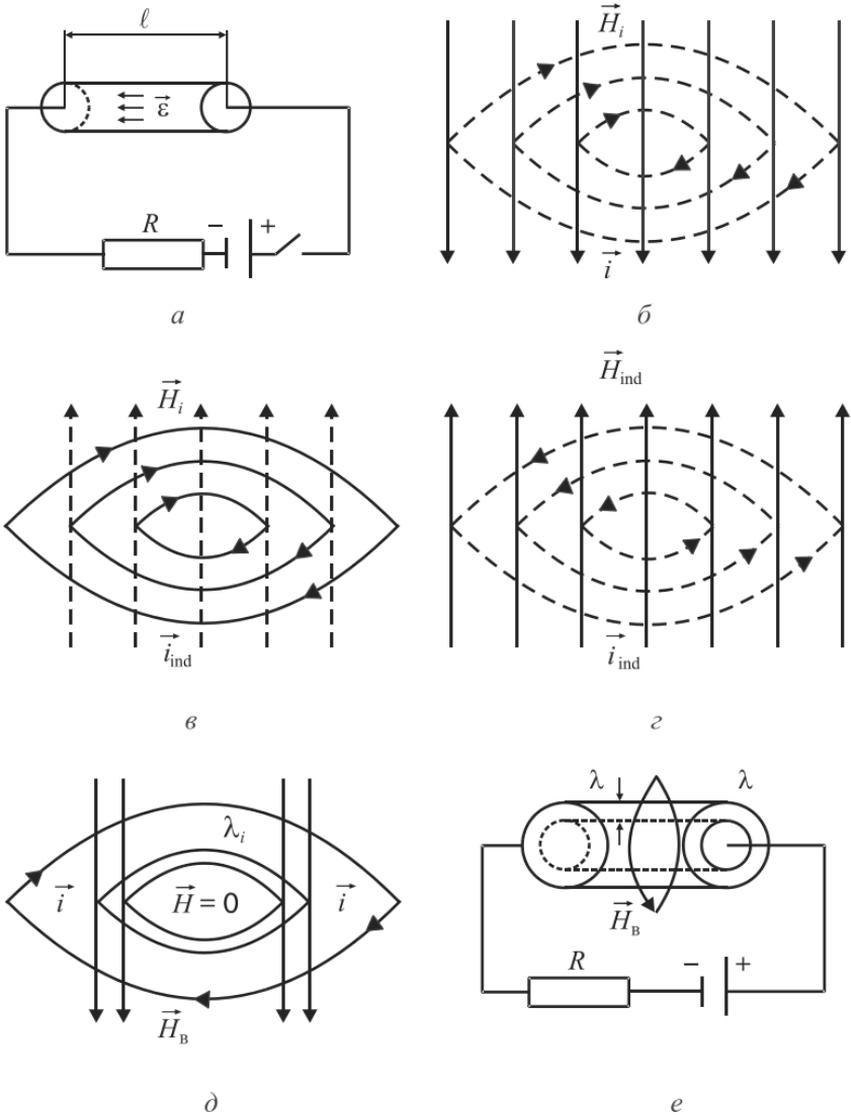


Рис. 6.13. Сверхпроводник во внешнем электрическом поле

Поскольку после замыкания цепи ток i растет со временем, то и создаваемое им магнитное поле \vec{H}_i также будет расти. Это приведет к возникновению индукционного электрического поля $\vec{\varepsilon}_{ind}$, направленного против внешнего поля $\vec{\varepsilon}$ и индукционного тока \vec{i}_{ind} , направленного против тока \vec{i} (рис. 6.13, в). В результате ток \vec{i}_{ind} со-

здает индукционное магнитное поле \vec{H}_{ind} , направленное против магнитного поля \vec{H}_i (рис. 6.13, *з*). В итоге происходит взаимная компенсация полей так, что результирующее электрическое и магнитное поля внутри образца исчезают (рис. 6.13, *е*).

Для сохранения этой компенсации необходимо, чтобы:

1) ток куперовских электронных пар мог продолжаться в образце сколь угодно долго после завершения переходных процессов. Для этого сопротивление образца должно быть равно нулю, что имеет место в сверхпроводящем состоянии;

2) ток куперовских электронных пар был локализован в тонком поверхностном слое λ сверхпроводника (рис. 6.13, *д*, *е*). Такой ток не образует магнитного поля внутри образца, но создает внешнее поле $\vec{H}_в$ в окружающем сверхпроводник пространстве;

3) результирующее магнитное поле внутри образца равнялось нулю.

Первые два условия соответствуют идеальной проводимости, третье $\vec{H} = 0$ — идеальному диамагнетизму (см. далее гл.7).

В стационарном состоянии куперовские электронные пары в сверхпроводнике движутся без ускорения, по инерции с постоянной дрейфовой скоростью $v_d = p_\varepsilon / m$, где p_ε — импульс, накопленный парой за время действия внешнего поля.

Созданный ими ток плотностью $j = 2q \left(\frac{n}{2} \right) v_d = qn \frac{p_\varepsilon}{m}$ локали-

зуется в тонком поверхностном слое λ образца, в котором сосредоточено внутреннее магнитное поле этого тока (см. рис. 6.13, *д*, *е*). Параметр λ называют *глубиной проникновения* магнитного поля в образец:

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{m}{q^2 n \mu_0}}, \quad (6.21)$$

где μ_0 — магнитная постоянная; n — концентрация сверхпроводящих электронов.

При $n \rightarrow 0$ глубина проникновения $\lambda_0 \rightarrow \infty$.

Физически это означает, что при переходе металла в нормальное состояние слой λ_0 , в котором локализуется магнитное поле, распространяется на все сечение образца, и идеальный диамагнетизм исчезает.

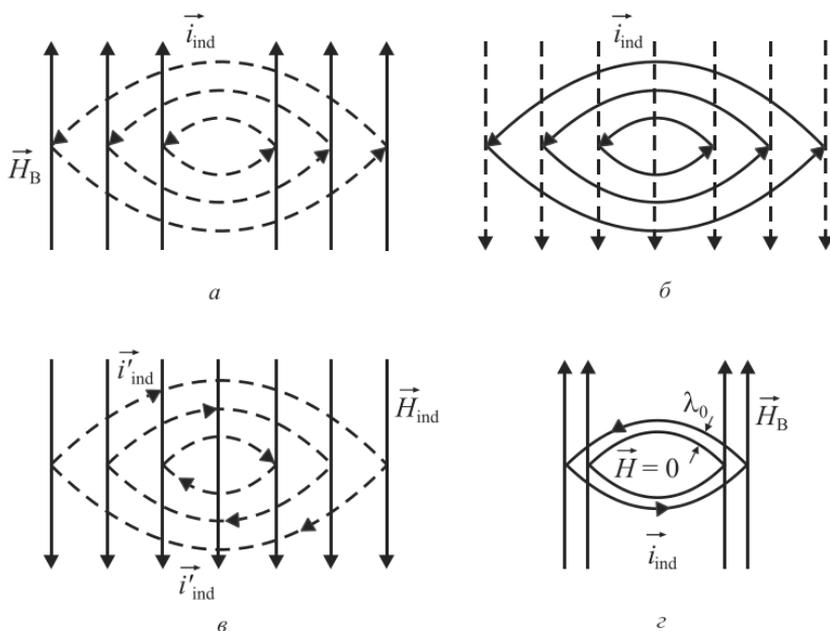


Рис. 6.14. Сверхпроводник во внешнем магнитном поле, характеризуемом напряженностью \vec{H}_B

Поместим цилиндрический образец сверхпроводника во внешнее магнитное поле \vec{H}_B (рис. 6.14, а). Оно индуцирует в образце вихревое электрическое поле, создающее вихревой индукционный ток \vec{i}_{ind} . В свою очередь, ток \vec{i}_{ind} возбуждает магнитное поле \vec{H}_{ind} (рис. 6.14, б), направленное против внешнего магнитного поля \vec{H}_B и компенсирующее его. При этом магнитное поле \vec{H}_{ind} создает ток \vec{i}'_{ind} , компенсирующий ток \vec{i}_{ind} (рис. 6.14, в).

В конечном итоге внутри образца происходит взаимная компенсация полей и токов (рис. 6.14, г). Наведенный ток будет протекать лишь в тонком приповерхностном слое λ_0 , где локализовано магнитное поле, компенсирующее внешнее поле в образце.

После завершения переходных процессов в образце устанавливается такое же стационарное состояние, как и в случае подключения к источнику ЭДС ($\varepsilon_B = 0$, $i = \text{const}$, $H_B = 0$). Это состояние возникает, если ток \vec{i}_{ind} , наведенный внешним магнитным полем, сохраняется сколь угодно долго, т. е. если образец находится в сверхпроводящем состоянии.

6.9. Разрушение сверхпроводимости внешним полем

Под влиянием внешнего электрического поля $\vec{\epsilon}$ состояние куперовской электронной пары изменяется (рис. 6.15). До включения поля импульсы электронов, связанных в пару, равны по значению p_F и противоположны по направлению, а импульс центра масс равен нулю. Под действием поля напряженностью $\vec{\epsilon}$ импульс электрона 1 получает приращение $\vec{p}_\epsilon \ll \vec{p}_1$, а импульс электрона 2 уменьшается на величину \vec{p}_ϵ . Увеличение импульса у электрона 1 приводит к изменению его энергии:

$$\Delta E = \frac{(\vec{p}_1 + \vec{p}_\epsilon)^2}{2m} - \frac{\vec{p}_1^2}{2m} \approx \frac{1}{m} \vec{p}_1 \vec{p}_\epsilon \approx \frac{1}{m} p_1 p_\epsilon = \frac{\hbar^2}{m} k_\epsilon k_F,$$

где $\hbar \vec{k}_F = \vec{p}_F$ — импульс электрона на сфере Ферми; $\hbar \vec{k}_\epsilon = \vec{p}_\epsilon$ — импульс, полученный электроном под действием внешнего электрического поля $\vec{\epsilon}$.

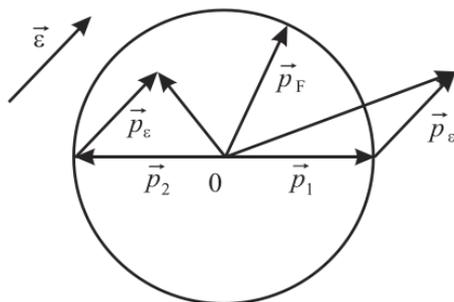


Рис. 6.15. Схема изменения импульсов пары электронов Купера под действием внешнего электрического поля $\vec{\epsilon}$

Если энергия ΔE , приобретенная электроном 1, окажется больше энергии связи $E_{\text{int}} = E_{sp}$, то пары начнут разрушаться, и сверхпроводящее состояние исчезнет. Поэтому условие перехода металла из сверхпроводящего состояния в нормальное формулируется в виде следующего неравенства:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{m} k_\epsilon k_F \geq E_{sp}. \quad (6.22)$$

Поскольку отношение $\frac{\hbar \vec{k}_\varepsilon}{m} = \vec{v}_d$ есть скорость дрейфа, приобретенная электроном 1 в поле $\vec{\varepsilon}$, условие (6.22) можно переписать как $\hbar k_F v_d \geq E_{sp}$. Отсюда скорость дрейфа равна $v_d = \frac{E_{sp}}{\hbar k_F}$, а плотность тока, соответствующая началу разрушения сверхпроводящего состояния, $j_k = qn v_d = qn \frac{E_{sp}}{\hbar k_F}$.

Учитывая, что плотность тока j создает на поверхности образца магнитное поле напряженностью $H = j\lambda_0$, где λ_0 — глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник; j — плотность тока дрейфа электронов, условие появления тока, сопровождаемого началом разрушения сверхпроводящего состояния, можно записать в виде

$$H_k = \lambda_0 j_k. \quad (6.23)$$

Условие (6.23) означает, что сверхпроводящее состояние в образце будет разрушено, когда плотность тока и напряженность магнитного поля на его поверхности достигнут критических значений j_k и H_k . Откуда, используя формулу (6.21), получим

$$H_k = \frac{E_{sp}}{\hbar k_F} \sqrt{\frac{mn}{\mu_0}}.$$

БКШ-теория дает следующие, хорошо согласующиеся с экспериментом [27, 28] зависимости от температуры для критических величин $H_k(T)$ и $j_k(T)$: $H_k(T) = H_k(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right]$; $j_k(T) = \pi d H_k(T)$, где $H_k(0)$ — напряженность критического магнитного поля при $T = 0$ К, $d \gg \lambda_0$ — диаметр образца [6].

Задачи

Задача 6.1. Определить скорость дрейфа свободных электронов в металлическом натрии под влиянием внешнего электрического поля напряженностью $\varepsilon = 50$ В/м и удельную электропровод-

ность σ , связанную со свободным электронным газом, если время релаксации электронов составляет $\tau = 10^{-14}$ с, а их концентрация в металлическом натрии равна $n = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

Решение. Скорость дрейфа свободных электронов под действием внешнего электрического поля имеет вид

$$v_d = \frac{q\varepsilon\tau}{m_{\text{эф}}}, \text{ где } m_{\text{эф}} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E(k)}{dk^2}}.$$

Для свободных электронов закон дисперсии запишем как $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$, следовательно, $m_{\text{эф}} = m_e$ (масса электрона). Посколь-

ку электронный газ в металлическом натрии является вырожденным, для расчета удельной электропроводности применим выражение

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m_{\text{эф}}} = \frac{nq^2\tau}{m_e},$$

где $q = |e|$ — заряд электрона.

Нахождение величин v_d и σ дает следующие результаты:

$$v_d = \frac{q\varepsilon\tau}{m_e} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ м/с} = 8 \text{ см/с}; \quad \sigma = \frac{nq^2\tau}{m_e} = 1,4 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Задача 6.2. Определить подвижность u свободных электронов в металле и их скорость дрейфа v_d в электрическом поле напряженности $\varepsilon = 10 \text{ В/м}$, если время релаксации для электронов в металле равно $\tau_F = 10^{-14}$ с. Электронный газ — вырожденный.

Решение. Для подвижности зарядов в вырожденном газе электронов в металле имеем $u = \frac{q\tau_F}{m_{\text{эф}}}$. Для свободных электронов

$m_{\text{эф}} = m_e$. С другой стороны, по определению подвижности зарядов, получим $u = \frac{v_d}{\varepsilon}$, следовательно, $v_d = \frac{q\tau\varepsilon}{m_e}$.

В результате имеем следующие значения подвижности зарядов и их дрейфовой скорости в вырожденном газе свободных

электронов в металле:

$$u = \frac{q \tau_F}{m_e} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-14}}{9,1 \cdot 10^{-31}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}};$$

$$v_d = u \varepsilon = 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ м/с} = 1,7 \text{ см/с}.$$

Задача 6.3. Электронный газ в металлическом калии является вырожденным, его удельная электропроводность равна $\sigma = 9,6 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, концентрация электронов $n = 10^{28} \text{ м}^{-3}$, скорость дрейфа электронов $v_d = 33 \cdot 10^{-5} v_F$. Средняя длина свободного пробега составляет $\lambda = 5 \cdot 10^{-12} \text{ м}$. Вычислить напряженность внешнего электрического поля и среднее число столкновений, в результате которых $v_d \rightarrow 0$ после выключения электрического поля.

Решение. При заданной концентрации электронного газа величины E_F и $v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_e}}$ находятся как

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \approx 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; \quad v_F = 5,2 \cdot 10^5 \text{ м/с}.$$

При этом скорость дрейфа электронов равна

$$v_d = 3,3 \cdot 10^{-4} v_F \approx 170 \text{ м/с}.$$

Полагая, что $m = m_e$ и $\sigma = q n u$, где $q = |e|$, найдем подвижность:

$$u = \frac{9,6 \cdot 10^7}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{28}} = 6 \cdot 10^{-2} \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}.$$

Соответствующая напряженность электрического поля есть

$$\varepsilon = \frac{v_d}{u} = 28,3 \cdot 10^2 \text{ В/м}.$$

Число столкновений, необходимых для прекращения дрейфа после выключения электрического поля, будет равным

$$\nu = \frac{u < v > m_e}{q \lambda} = \frac{6 \cdot 10^{-2} \cdot 170 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 5 \cdot 10^{-12}} \approx 12.$$

Задача 6.4. Вычислить коэффициент теплопроводности, связанный со свободным электронным газом для металлического серебра при температуре $T = 300$ К, если концентрация электронов составляет $n = 10^{28} \text{ м}^{-3}$, а среднее время релаксации электронов при этой температуре равно $\langle \tau \rangle = 2 \cdot 10^{-13}$ сек. Число Лоренца для серебра принять равным $L = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом}/\text{К}^2$.

Решение. Закон Видемана–Франца–Лоренца для металлов

$$\frac{k_e}{\sigma} = LT.$$

Удельная электропроводность серебра есть $\sigma = qnu$. Подвижность носителей зарядов в серебре определяется по формуле

$$u = \frac{q \langle \tau \rangle}{m_e}.$$

Следовательно $\sigma = \frac{q^2 n \langle \tau \rangle}{m_e}$.

В этом случае для коэффициента теплопроводности серебра при комнатной температуре имеем

$$\begin{aligned} k_e &= \frac{LTq^2 n \langle \tau \rangle}{m_e} = \\ &= \frac{2,31 \cdot 10^{-8} \cdot 3 \cdot 10^2 \cdot (1,6)^2 \cdot 10^{-38} \cdot 10^{28} \cdot 2 \cdot 10^{-13}}{9,1 \cdot 10^{-31}} = 392 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}. \end{aligned}$$

Задача 6.5. Пользуясь соотношением неопределенностей, оценить размер куперовской пары Δx , если $T_k = 4$ К, скорость Ферми равна $v_F = 10^6$ м/с.

Решение. Из выражения для кинетической энергии электрона $E = \frac{p^2}{2m}$ следует, что $\frac{\Delta E}{\Delta p} = \frac{p}{m} = v$, где для рассматриваемых условий $v \approx v_F$; $\Delta E \approx \kappa T_k$; T_k — критическая температура. Тогда из соотношения неопределенностей получим

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{\hbar v_F}{\Delta E},$$

где $\Delta E \approx \kappa T_k \sim 5 \cdot 10^{-23}$ Дж.

Отсюда $\Delta x \approx 2 \cdot 10^{-6}$ м.

Задача 6.6. Определить долю электронов, которую составляют куперовские пары в сверхпроводнике, если критическая температура $T_k = 4$ К, температура Ферми $T_F = 4 \cdot 10^4$ К.

Решение. Пусть концентрация обычных электронов проводимости в сверхпроводнике равна n , а куперовских пар — n_s .

Поскольку характерной величиной энергии куперовской пары является энергия $E_{sp} = \kappa T_k$, а обычных электронов проводимости энергия Ферми $E_F = \kappa T_F$, то искомое отношение

$$\alpha = \frac{n_s}{n} \sim \frac{E_{sp}}{E_F} \sim \frac{\kappa T_k}{\kappa T_F} \sim 10^{-4}.$$

Глава 7

Магнитные свойства твердых тел

7.1. Магнитное поле в магнетиках

С точки зрения реакции на внешнее воздействие магнитного поля все вещества относятся к магнетикам. Если твердое тело поместить во внешнее однородное магнитное поле с напряженностью \vec{H} (А/м) и магнитной индукцией $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$, где μ_0 — магнитная постоянная, то изотропное тело объемом V намагничивается, приобретая магнитный момент \vec{M} . Отношение магнитного момента к объему тела называется *намагниченностью* магнетика:

$$\vec{I}_m = \frac{\vec{M}}{V}.$$

При неравномерном намагничивании выполняется равенство $\vec{I}_m = \frac{d\vec{M}}{dV}$. Вектор намагниченности в однородных магнетиках \vec{I}_m направлен параллельно или антипараллельно вектору напряженности внешнего магнитного поля \vec{H} . Единица измерения в СИ магнитного момента — $1 \text{ А} \cdot \text{м}^2$, единица намагниченности — 1 А/м . Отношение намагниченности к напряженности магнитного поля H называется *магнитной восприимчивостью*:

$$\chi = \frac{I_m}{H} = \frac{I_m \mu_0}{B_0}. \quad (7.1)$$

Магнитная восприимчивость χ является безразмерной величиной, а размерности I_m и H совпадают, поскольку $I_m = \chi H$.

Намагниченное тело, находящееся во внешнем магнитном поле, создает собственное магнитное поле, которое в однородных изотропных магнетиках вдали от его внешних границ направлено

параллельно или антипараллельно внешнему магнитному полю. Пусть индукция внешнего магнитного поля \vec{B}_0 , индукция собственного магнитного поля \vec{B}_i , тогда индукция результирующего магнитного поля внутри магнетика составляет $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_i$. Для однородных изотропных магнетиков имеет место равенство $B = B_0 + B_i$, а также условие

$$B_i = \chi B_0.$$

Значит, результирующее магнитное поле внутри магнетика равно

$$B = (1 + \chi)B_0. \quad (7.2)$$

Величина $\mu = 1 + \chi$ называется *магнитной проницаемостью магнетика*. Отсюда получим равенство

$$\chi = \mu - 1.$$

Из формул (7.1) и (7.2) также следует, что

$$B = \mu B_0 = \mu \mu_0 H.$$

Единица напряженности магнитного поля в СИ есть 1 А/м, единица магнитной индукции — 1Тл = 1 Вб/м². По абсолютному значению и знаку магнитной восприимчивости все вещества можно разделить на три группы: диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики (табл. 7.1) [6].

Таблица 7.1

**Классификация веществ по их магнитным свойствам
(магнитной проницаемости χ)**

Диамагнетики	$\chi \cdot 10^5$	Парамагнетики	$\chi \cdot 10^5$	Ферромагнетики	$\chi \cdot 10^{-2}$
Bi	-1,8	FeCl ₂	360	Fe	10
Ge	-0,8	CuO	580		
Si	-0,3	NiSO ₄	120	Co	1,5
Cu	-0,9	Pt	26	Ni	2,4

Диамагнитные и парамагнитные вещества. У всех диамагнетиков магнитная восприимчивость мала по абсолютной величине, отрицательна по знаку, не зависит от напряженности внешнего маг-

нитного поля и температуры тела. Диамагнетики намагничиваются в направлении, противоположном направлению внешнего магнитного поля.

У парамагнетиков магнитная восприимчивость положительна и много меньше единицы: $\chi \ll 1$. Такие тела намагничиваются в направлении внешнего поля и втягиваются в область пространства с максимальным значением напряженности внешнего магнитного поля H .

На рис. 7.1 показаны зависимости намагниченности от внешнего поля для диамагнетиков и парамагнетиков в случаях высоких и низких температур.

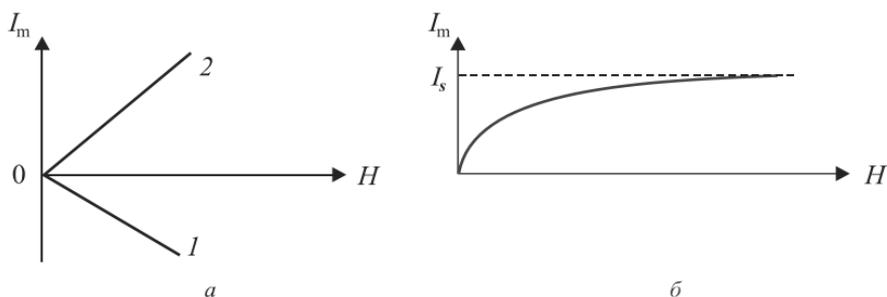


Рис. 7.1. Зависимость намагниченности I_m от внешнего магнитного поля напряженностью H в случае: *a* — малых полей или высоких температур для диамагнетиков (кривая 1) и парамагнетиков (кривая 2); *б* — низких температур для парамагнетиков

При высоких температурах и слабых внешних полях (рис. 7.1, *a*) имеет место зависимости $I_m = \text{const} \cdot H$ (кривая 1 для диамагнетиков, кривая 2 для парамагнетиков, если отсутствует зависимость восприимчивости от внешнего поля). У парамагнетиков в сильных внешних полях и при низких температурах кривая $I_m(H)$ асимптотически приближается к предельному значению I_s , которое соответствует магнитному насыщению prime prime парамагнетиков (рис. 7.1, *б*). Кроме того, магнитная восприимчивость парамагнетиков зависит от температуры. Эта зависимость носит название закона Кюри–Вайса [29]:

$$\chi(T) = \frac{C}{T}, \quad (7.3)$$

где $C = \text{const}$ — постоянная Кюри.

Ферромагнитные материалы. У ферромагнетиков (Fe, Co, Ni) магнитная восприимчивость положительна и много больше единицы: $\chi \gg 1$. Для всех ферромагнетиков магнитная восприимчивость зависит от внешнего магнитного поля $\chi = \chi(H)$. Помимо железа, кобальта, никеля в группу ферромагнетиков входят гадолиний, гольмий, эрбий и ряд сплавов.

На рис. 7.2 показаны зависимости магнитной индукции, намагниченности и магнитной восприимчивости от напряженности внешнего магнитного поля. С увеличением внешнего магнитного поля H значения B и I_m растут быстро, затем при некоторой пороговой напряженности H_s достигают насыщения B_s и I_s соответственно. Это состояние соответствует техническому насыщению ферромагнетика, при приближении к нему магнитная восприимчивость стремится к нулю: $\chi \rightarrow 0$.

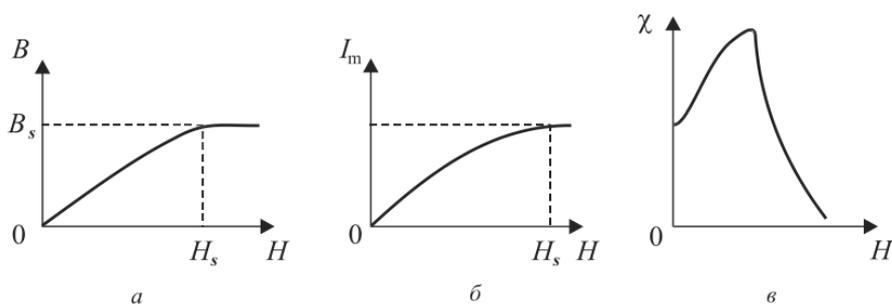


Рис. 7.2. Характерные зависимости магнитной индукции B (а), намагниченности I_m (б), магнитной восприимчивости χ (в) от напряженности H внешнего магнитного поля

На рис. 7.3 приведена петля гистерезиса — кривая полного цикла перемагничивания ферромагнетика. Здесь B_r — остаточная индукция или остаточный магнетизм, H_k — так называемая коэрцитивная сила, определяемая как поле, необходимое для устранения намагниченности. Площадь, ограниченная петлей, пропорциональна работе перемагничивания единицы объема ферромагнетика. В процессе перемагничивания эта работа полностью переходит в тепло.

При нагревании ферромагнитных тел их магнитные свойства изменяются — уменьшаются величины χ , μ , I_m . Для каждого ферромагнетика существует такая температура Θ_k , при которой он утра-

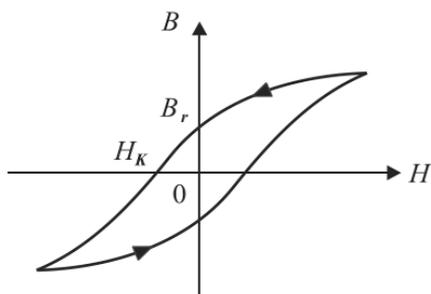


Рис. 7.3. Типичная кривая гистерезиса $B(H)$ для ферромагнетика

чивает свои ферромагнитные свойства. Она называется *ферромагнитной точкой Кюри*. При температурах выше Θ_K ферромагнетик становится парамагнетиком с характерной для него зависимостью

$$\chi(T) = \frac{\text{const}}{T - \Theta_{\text{п}}}, \text{ где } \Theta_{\text{п}} \text{ — парамагнитная температура Кюри.}$$

На рис. 7.4 представлена зависимость предельной намагниченности от температуры для типичных ферромагнетиков Fe, Co, Ni. С повышением температуры намагниченность $I_s(T)$ уменьшается и в точке Кюри обращается в ноль. Здесь $I_s(0)$ — значение предельной намагниченности ферромагнетика при абсолютном нуле температуры.

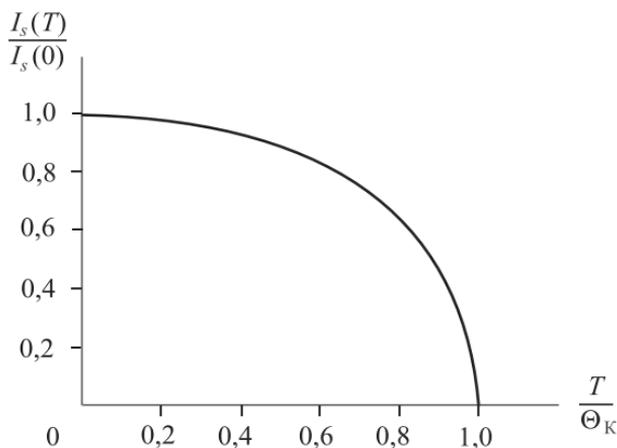


Рис. 7.4. Зависимость насыщенного намагничивания ферромагнетика $\frac{I_s(T)}{I_s(0)}$ от относительной температуры $\frac{T}{\Theta_K}$, где Θ_K — температура Кюри

Монокристаллы ферромагнетиков обладают анизотропией намагничивания. В монокристаллах существуют направления, вдоль которых намагничивание осуществляется наиболее легко и магнитное насыщение происходит при небольших внешних магнитных полях H . Их называют *направлениями легкого намагничивания*. Например, для железа это направление $[1\ 0\ 0]$, для никеля $[1\ 1\ 1]$.

В направлениях $[1\ 1\ 0]$ и $[1\ 1\ 1]$ для железа и направлениях $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 0\ 0]$ для никеля насыщение достигается при больших значениях напряженности внешних магнитных полей. Это так называемые *направления трудного намагничивания*. Интеграл, взятый по кривой намагничивания

$$U_m = \int_{I_m} HdI,$$

выражает работу, расходуемую внешним магнитным полем на намагничивание кристалла в данном направлении. Эта работа переходит в свободную энергию намагниченного кристалла. Наименьшей свободной энергией обладает кристалл, намагниченный в легком направлении, наибольшей — в направлении трудного намагничивания.

Намагничивание ферромагнитных тел сопровождается изменением их размера и формы — *магнитострикцией*. Изменение магнитных свойств ферромагнетиков при механических деформациях называют *магнитоупругим эффектом*. Если ферромагнетик намагничивается в переменном периодическом магнитном поле, то его размеры меняются с частотой, равной удвоенной частоте поля. Это свойство ферромагнетиков используют при изготовлении магнитострикционных вибраторов [6].

7.2. Магнитные свойства атомов.

Классификация магнитных материалов.

Полный магнитный момент атома

Орбитальный магнитный момент атома. В модели атома Бора каждый электрон, движущийся по орбите радиуса r около ядра, образует замкнутый ток силой $I = -e\nu$, где e — заряд электрона, ν — частота обращения электрона по орбите около ядра, с^{-1} (в отличие от гл. 6, где ν являлось числом). Магнитный момент тока равен

$M = IS$, где S — площадь орбиты радиуса r . Следовательно, $M = -e\upsilon S$. Поскольку $S = \pi r^2$, $\upsilon = \frac{v}{2\pi r}$, где v — линейная скорость

движения электрона по атомной орбите, то $M = \frac{ver}{2} = \mu_\ell$ — орбитальный магнитный момент электрона, обусловленный его движением по орбите вокруг ядра. В векторном виде *орбитальный магнитный момент электрона* можно записать как

$$\vec{M} = \vec{\mu}_\ell = -\frac{e}{2}[\vec{r} \vec{v}]. \quad (7.4)$$

Этот магнитный момент электрона направлен перпендикулярно плоскости орбиты в соответствии с правилом правого винта (рис. 7.5). С другой стороны, *орбитальный механический момент импульса электрона* равен $p_\ell = mvr$. Или в векторной форме

$$\vec{p}_\ell = m[\vec{r} \vec{v}] \quad (7.5)$$

направлен противоположно вектору $\vec{\mu}_\ell$. Из формул (7.4) и (7.5) находим $\mu_\ell = -\frac{e}{2m} p_\ell$. При этом отношение магнитного орбитального и механического орбитального моментов электрона есть *орбитальное гиромагнитное отношение*:

$$\Gamma_\ell = \frac{\mu_\ell}{p_\ell} = -\frac{e}{2m}.$$

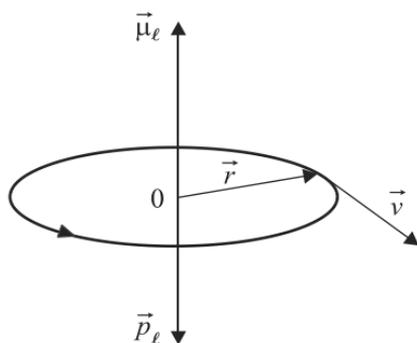


Рис. 7.5. Схема взаимной ориентации механического \vec{p}_ℓ и магнитного $\vec{\mu}_\ell$ моментов электрона при его движении по орбите радиуса r вокруг ядра атома

По правилам квантовой механики орбитальный механический момент \vec{p}_ℓ и его проекции $p_{\ell H}$ на направление внешнего магнитного поля H могут принимать значения

$$p_\ell = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}; \quad p_{\ell H} = m_\ell\hbar,$$

где $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$; $m_\ell = -\ell, \dots, 0, \dots, \ell$. Здесь n, ℓ, m_ℓ — главное, орбитальное и магнитное квантовые числа электронов соответственно. Магнитное квантовое число способно принимать $(2\ell+1)$ значений. При этом магнитный момент электрона μ_ℓ и его проекция на внешнее магнитное поле $\mu_{\ell H}$ могут принимать следующие дискретные значения:

$$\mu_\ell = -\frac{e\hbar}{2m}\sqrt{\ell(\ell+1)} = \mu_B\sqrt{\ell(\ell+1)}; \quad \mu_{\ell H} = -\mu_\ell m_\ell,$$

где величина

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$$

является *магнетоном Бора*, или «квантом» магнитного момента, принимаемым за единицу измерения магнитных моментов атомных систем.

Для сложных атомов, электронная оболочка которых состоит из многих электронов, результирующий орбитальный момент определяется суммой орбитальных моментов отдельных электронов с учетом пространственного квантования. У полностью заполненных электронных оболочек он равен нулю. Отличными от нуля орбитальными моментами могут обладать лишь атомы с частично заполненными оболочками. Но даже в этом случае, если взаимодействие атомов в твердом состоянии велико, то магнитные моменты незаполненных оболочек могут «замораживаться», ничем не проявляя себя при межатомных взаимодействиях. При этом их ориентация в магнитном поле затруднена в такой степени, что они не участвуют в намагничивании тела. Например, подобным образом ведут себя орбитальные моменты электронов недостроенной $3d$ -оболочки у элементов группы железа.

Спиновый магнитный момент атома. Кроме орбитального момента импульса электрон обладает *собственным механическим*

моментом p_s , называемым *спином*. Из квантовой механики известно, что

$$p_s = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ при } s = \frac{1}{2},$$

где s — спиновое квантовое число.

Его проекция на направление внешнего магнитного поля \vec{H} принимает только два значения:

$$p_{sH} = \pm m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2}.$$

Собственный магнитный момент электрона $\vec{\mu}_s$, впервые экспериментально определенный в опыте Штерна и Герлаха [30], имеет следующие проекции на направление внешнего магнитного поля \vec{H} :

$$\mu_{sH} = \pm \mu_B = \pm \frac{e\hbar}{2m} = -\frac{|e|\hbar}{2m} p_{sH}. \quad (7.6)$$

Знак минус в формуле означает, что у электрона спиновые магнитный и механический моменты импульса имеют противоположные ориентации. Спиновое гиромангнитное отношение у электрона есть

$$\Gamma_s = \frac{\mu_{sH}}{p_{sH}} = -\frac{|e|\hbar}{m} = \frac{e}{m}$$

в два раза больше по модулю соответствующего орбитального отношения.

В атомах, содержащих большое число электронов, результирующий спин \vec{p}_s получают как векторную сумму механических спиновых моментов отдельных электронов с учетом пространственного квантования. По аналогии с орбитальными моментами результирующий спиновый магнитный момент полностью заполненных электронных оболочек равен нулю.

В табл. 7.2 приведены данные об ориентации спинов электронов $3d$ -оболочки свободных атомов химических элементов группы железа.

Максимальная нескомпенсированность спинов имеет место у хрома и марганца, которым соответствует и максимальный спино-

вый результирующий магнитный момент. Однако ориентация спинов нарушается при переходе в твердое состояние, вследствие чего результирующий спиновый момент атомов в твердом состоянии оказывается иным. Так, для железа среднее число магнетонов Бора, приходящихся на 1 атом, равно 2,3; для хрома — 0,4; для α -марганца — 0,5 [6].

Таблица 7.2

Ориентация спинов электронов 3d-оболочки свободных атомов элементов группы железа

Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Спин 3d-оболочки	1	2	3	5	5	4	3	2
Ориентация спинов 3d-оболочки	↓	↓↓	↓↓↓	↓↓↓↓↓	↓↓↓↓↓	↓↑↓↓↓↓	↓↑↓↑↓↓	↓↑↓↑↓↑↓

Магнитный момент ядра. Атомные ядра обладают спином и связанным с ним магнитным моментом. По порядку величины спиновый механический момент ядер такой же, как у электрона. Поскольку масса ядра атома намного больше массы электрона, то согласно выражению (7.6) проекция спинового магнитного момента ядра на направление внешнего магнитного поля напряженностью \vec{H} примерно на три порядка меньше проекции спинового магнитного момента электрона. Поэтому в первом приближении влиянием магнитных моментов ядер на магнитные свойства магнетиков можно пренебречь. Однако в ряде явлений вклад ядер в магнитные свойства атомов химических элементов весьма существен, например при наличии ядерного магнитного резонанса [30].

Полный магнитный момент атома. Полный магнитный момент электронной оболочки атома определяют таким образом. Сначала с учетом пространственного квантования находят суммарный орбитальный момент импульса атома $P_L = \sum_i p_{ei}$, где p_{ei} — орбитальный момент импульса i -го электрона. Численное

значение P_L определяется квантовым числом L :

$$P_L = \hbar\sqrt{L(L+1)}.$$

Число L может принимать все целочисленные значения, заключенные между максимальным и минимальным значениями алгебраической суммы $\sum_i \ell_i$ орбитальных квантовых чисел ℓ_i отдельных электронов.

Результирующий спиновый момент атома $P_s = \sum_i p_{si}$, где p_{si} — механический спиновый момент i -го электрона. Численное значение P_s определяется как

$$P_s = \hbar\sqrt{S(S+1)}.$$

Спиновое число S может принимать значения, отличающиеся на единицу и заключенные между минимальным и максимальным значениями алгебраической суммы $\sum_i s_i$ спинов отдельных электронов.

Вектор полного момента импульса атома P_I находят как векторную сумму векторов \vec{P}_L и \vec{P}_s : $\vec{P}_I = \vec{P}_L + \vec{P}_s$. Численное значение вектора \vec{P}_I определяют через значение внутреннего квантового числа I по формуле

$$P_I = \hbar\sqrt{I(I+1)}.$$

Число I может принимать следующие целочисленные значения:

$$I = L + S, L + S - 1, \dots, L - S, \text{ если } L > S;$$

$$I = S + L, S + L - 1, \dots, S - L, \text{ если } S > L.$$

Относительно внешнего поля \vec{H} вектор \vec{P}_I может ориентироваться только так, что его проекция на это направление целократна \hbar :

$$P_{IH} = m_I \hbar,$$

где $m_I = -I, \dots, 0, \dots, I$ — внутреннее магнитное квантовое число.

Полному моменту импульса атома P_I соответствует полный магнитный момент атома

$$M_I = -\mu_{\text{B}} g \sqrt{I(I+1)}. \quad (7.7)$$

Проекции полного магнитного момента атома на направление внешнего магнитного поля напряженностью \vec{H} определяются следующим выражением:

$$M_{IH} = -m_I g \mu_B,$$

где g — так называемый *множитель Ланде*, вычисляемый по формуле

$$g = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2I(I+1)}.$$

Множитель Ланде g учитывает различие гиромагнитных отношений орбитальных и спиновых моментов атомов, входящих в полный момент атома. При $L = 0$, т. е. для чисто спинового магнетизма, $g = 2$. При $S = 0$, т. е. для чисто орбитального магнетизма, $g = 1$.

Часто под магнитным моментом атома понимают не выражение (7.7), а максимальное значение его проекции на внешнее магнитное поле — M_{IH} . Так, для атома водорода в основном состоянии ($L = 0$, $S = 1/2$, $g = 2$) имеем $I = 1/2$ и соответственно $M_{IH} = \mu_B$. Для свободного атома железа, у которого отсутствует орбитальный магнитный момент атома ($L = 0$, $I = S = 2$, $g = 2$), имеем $M_{IH} = 4 \mu_B$.

У всех атомов и ионов с заполненными оболочками выполняются соотношения $S = 0$; $L = 0$; $I = 0$, поэтому магнитные моменты таких атомов и ионов равны нулю. Парамагнетизм обусловлен наличием в атоме недостроенных оболочек.

В соответствии с принципом Паули в каждом квантовом состоянии может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Результирующий спиновой момент этих электронов равен нулю. Такие электроны называются спаренными.

Если атом или ион содержат *нечетное число электронов*, то один из них окажется не спаренным, и атом в целом будет обладать постоянным магнитным моментом. При *четном числе электронов* в атоме возможны два случая:

- 1) все электроны спарены и результирующий спиновый момент равен нулю;
- 2) два или несколько электронов не спарены, и атом обладает постоянным магнитным моментом.

Например, H, K, Na, Ag имеют нечетное число электронов и один из них не спарен, а Be, C, He, Mg содержат четное число

электронов и все они спарены. Кислород содержит четное число электронов, но два из них не спарены. Некоторые молекулы и радикалы содержат неспаренные электроны, например, свободный метил (CH_3), свободный этил (C_2H_5), радикал (OH) и др.

Наличие в молекулах и радикалах неспаренных электронов делает их магнитными, т. е. имеющими не равными нулю магнитные моменты.

При суммировании орбитальных и спиновых магнитных моментов может произойти их полная компенсация и тогда результирующий момент атома равен нулю. Если такой компенсации нет, то атом обладает постоянным магнитным моментом.

Тела, у которых атомы не обладают постоянным магнитным моментом, являются диамагнитными. Тела, атомы которых обладают постоянными магнитными моментами, могут быть парамагнитными, ферромагнитными, антиферромагнитными или ферримагнитными [31–33].

При этом принята следующая *классификация магнетиков*. Если взаимодействие между магнитными моментами атомов равно нулю или очень мало, то тело является парамагнитным (рис. 7.6, *а*). Если соседние магнитные моменты атомов стремятся выстроиться параллельно друг другу, то тело ферромагнитное (рис. 7.6, *б*). Если соседние магнитные моменты атомов или молекул стремятся выстроиться антипараллельно друг другу, то тело антиферромагнитное (рис. 7.6, *в*). Если соседние магнитные моменты стремятся выстроиться анипараллельно друг другу, но значения этих соседних магнитных моментов не одинаковы, то тело ферримагнитное (рис. 7.6, *г*).

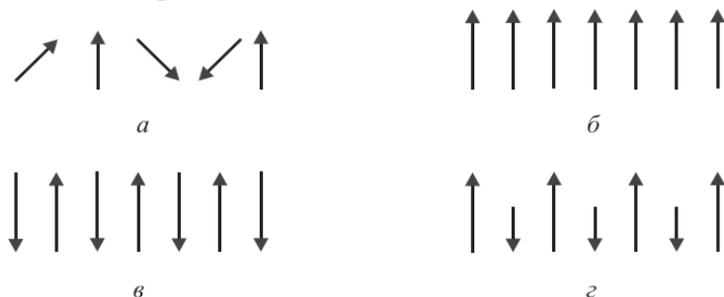


Рис. 7.6. Схема взаимной ориентации магнитных моментов соседних атомов, если тело: *а* — парамагнетик; *б* — ферромагнетик; *в* — антиферромагнетик; *г* — ферримагнетик

7.3. Магнитная восприимчивость диамагнетиков. Диамагнетизм

Диамагнетизм возникает вследствие изменения орбитального движения электронов под действием внешнего магнитного поля. Обычно он встречается у веществ, результирующий магнитный момент атомов которых равен нулю.

Прецессия электронных орбит в магнитном поле. Рассмотрим движение электрона по орбите радиуса r (рис. 7.7, а). При отсутствии магнитного поля \vec{H} центростремительная сила,двигающая электрон по этой орбите, равна $F_0 = \frac{m_e v_0^2}{r} = m_e \omega_0^2 r$, где m_e —

масса электрона; v_0 , ω_0 — линейная и угловая скорости движения электрона по орбите соответственно. При наложении внешнего магнитного поля напряженностью \vec{H} , перпендикулярного плоскости орбиты, на электрон действует сила Лоренца $F_{\text{Л}} = ev_0 B_0$, направленная по радиусу орбиты, где B_0 — индукция внешнего поля \vec{H} ; e — заряд электрона.

Результирующая центростремительная сила равна $F = F_0 + F_{\text{Л}}$; ее можно записать в виде $m_e \omega^2 r = m_e \omega_0^2 r + e \omega_0 B_0 r$, где ω — частота с учетом поля B_0 . Из этого уравнения при $\omega \sim \omega_0$ получим следующее приближенное выражение для разности частот $\omega - \omega_0 = \omega_L$ (где ω_L называется *ларморовой угловой частотой* или *частотой прецессии орбиты электрона* вокруг поля \vec{H}): $m_e r (\omega^2 - \omega_0^2) = m_e r (\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0) \approx 2m_e r \omega_0 \omega_L = e \omega_0 r B_0$. Отсюда следует явное выражение для частоты Лармора ω_L :

$$\omega_L = \omega - \omega_0 = \frac{eB_0}{2m_e}. \quad (7.8)$$

Полученное изменение угловой частоты обращения электрона по орбите одинаково для всех электронов независимо от радиуса их орбит и линейной скорости движения по орбитам. Направление вектора ларморовой частоты $\vec{\omega}_L$ совпадает с направлением вектора магнитной индукции $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$.

В общем случае, когда вектор \vec{H} не перпендикулярен плоскости орбиты движения электрона вокруг ядра атома, действие магнитного поля состоит в возбуждении прецессии орбиты элек-

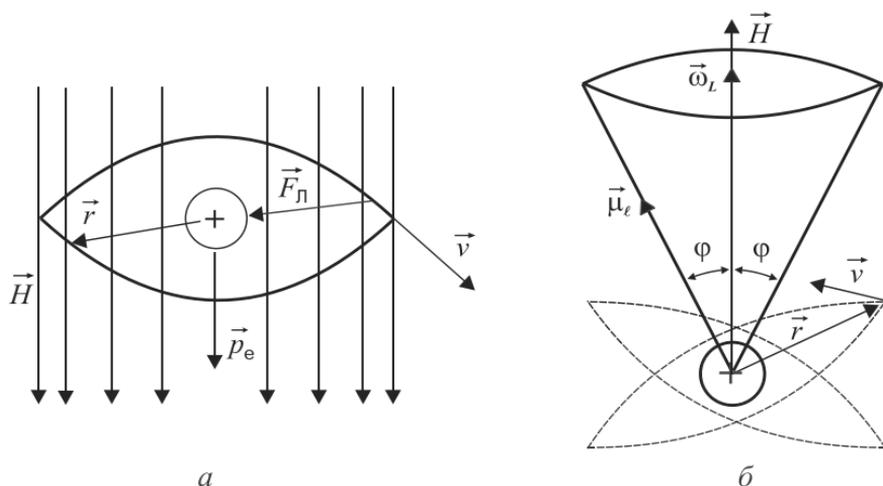


Рис. 7.7. Прецессия электрона вокруг направления внешнего магнитного поля напряженностью H : *a* — вектор H перпендикулярен плоскости орбиты вращающегося электрона; *б* — вектор \vec{H} составляет угол φ с нормалью к плоскости вращения электрона

трона вокруг направления внешнего магнитного поля \vec{H} (рис. 7.7, б). Вектор магнитного момента m_ℓ электрона будет описывать вокруг поля \vec{H} конус. При этом модуль угловой скорости подобной прецессии выражается формулой (7.8).

Индукцированный магнитный момент атома. Наличие ларморовой угловой частоты приводит к прецессии электрона вокруг направления внешнего магнитного поля \vec{H} и возникновению замкнутого кругового тока ΔI , определяемого выражением

$$\Delta I = -e\nu_L = -\frac{e\omega_L}{2\pi} = -\frac{e^2 B_0}{4\pi m_e},$$

где ν_L — частота прецессии электрона, связанная с ларморовой частотой соотношением $2\pi\nu_L = \omega_L$. Знак минус отражает наличие отрицательного заряда у электрона.

Элементарному току ΔI соответствует дополнительный магнитный момент

$$\Delta\mu = \Delta IS = -\frac{e^2 B_0 S}{4\pi m_e},$$

где S — площадь, охватываемая замкнутым контуром, по которому движется электрон. Расчет показывает, что $S = \frac{2}{3}\pi \langle r^2 \rangle$, где $\langle r^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния электрона от ядра атома при его прецессии вокруг вектора напряженности поля \vec{H} . В таком случае для наводимого прецессией дополнительного магнитного момента электрона получим выражение

$$\Delta\mu = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle B_0}{6m_e}.$$

Из этой формулы следует, что во внешнем магнитном поле каждый электрон приобретает дополнительный индуцированный магнитный момент, направленный против вектора \vec{H} . Появление этого дополнительного момента обуславливает намагничивание тела в направлении, противоположном ориентации внешнего магнитного поля, что характерно для *диамагнетиков*.

Индуцированный магнитный момент атома, содержащего Z электронов, определяется суммированием индуцированных магнитных моментов отдельных электронов:

$$\Delta M = -\frac{e^2 B_0}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle.$$

Здесь $\langle r_i^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния i -го электрона от ядра атома. Сумму $\sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle$ можно заменить выражением $Z \langle a^2 \rangle$, где $\langle a^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния от электронов до ядра атома, содержащего Z электронов. Тогда магнитный момент атома, наводимый внешним магнитным полем напряженностью \vec{H} в результате прецессии всех электронов, можно записать в виде

$$\Delta M = -\frac{e^2 B_0 Z \langle a^2 \rangle}{6m_e}. \quad (7.9)$$

Умножая величину ΔM , определяемую формулой (7.9), на число атомов n в единице объема магнетика, получим формулу для намагничивания магнетика:

$$I_m = n\Delta M = -\frac{e^2 B_0 Z n \langle a^2 \rangle}{6m_e},$$

а также выражение для магнитной восприимчивости диамагнетика [см. формулу (7.1)]:

$$\chi = \frac{I_m}{H} = -\frac{\mu_0 Z e^2 n \langle a^2 \rangle}{6m_e}. \quad (7.10)$$

Полагая, что для диамагнетика расстояние от электронов до атома ядра $a = 10^{-10}$ м, число атомов в единице объема $n = 5 \cdot 10^{28}$ м⁻³, *магнитную восприимчивость диамагнетика*, образуемого химическим элементом с порядковым номером Z , запишем как

$$\chi = -10^{-6} Z.$$

Это выражение соответствует экспериментальным данным. Из формулы (7.10) видно, что магнитная восприимчивость не зависит ни от температуры, ни от напряженности внешнего магнитного поля и увеличивается по модулю прямо пропорционально порядковому номеру элемента Z .

7.4. Классическая и квантовая модели парамагнетизма

Классическая теория парамагнетизма Ланжевена. В основе классической теории парамагнетизма лежит представление, что атомы парамагнитных тел обладают постоянным магнитным моментом \vec{M} , т. е. представляют собой постоянные магнитные диполи, и что взаимодействие между этими диполями мало. В магнитном поле напряженностью \vec{H} такой диполь обладает магнитной энергией $U_m = -MH \cos\Theta$, где угол Θ связывает взаимную ориентацию векторов \vec{M} и \vec{H} (рис. 7.8, а). Минимальное значение U_m имеет место при $\Theta = 0$. Поэтому все диполи стремятся ориентироваться в направлении поля, чему мешает тепловое движение атомов.

Результирующий магнитный момент единицы объема вещества складывается из проекций магнитных моментов отдельных атомов на направление вектора напряженности \vec{H} внешнего магнитного поля. Поскольку $M_H = M \cos \Theta$, то величина намагниченности вещества I_m связана с вычислением среднего значения проекции магнитного момента атома на направление внешнего магнитного поля $\langle M_H \rangle$, отвечающего равновесию между ориентирующим дей-

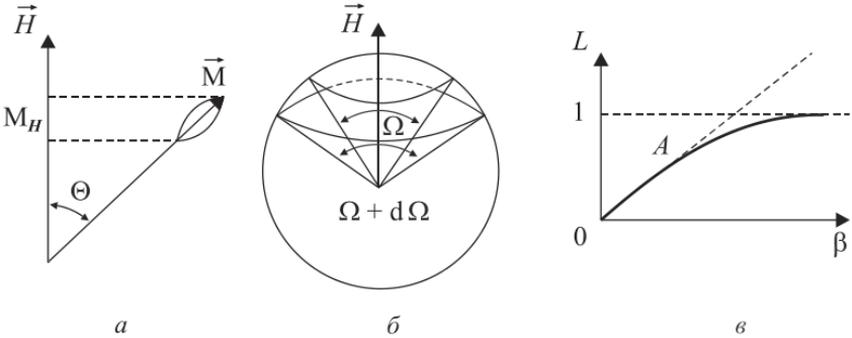


Рис. 7.8. Атом в магнитном поле: *a* — взаимная ориентация внешнего магнитного поля \vec{H} и магнитного момента атома \vec{M} ; *б* — ориентация магнитного момента атома \vec{M} относительно внешнего магнитного поля \vec{H} в пределах телесных углов Ω и $\Omega + d\Omega$; *в* — функция Ланжевена $L(\beta)$ в зависимости от параметра β

ствием напряженности поля \vec{H} и дезориентирующим действием теплового движения атомов.

Ланжевэн допустил, что магнитный момент атома \vec{M} может ориентироваться относительно внешнего магнитного поля \vec{H} произвольным образом, вследствие чего угол Θ изменяется от нуля до 2π . Вероятность того, что магнитный диполь располагается относительно поля \vec{H} под углом, заключенным в интервале от Θ до $\Theta + d\Theta$, т. е. внутри телесного угла $d\Omega$ (рис. 7.8, б), определяется законом распределения Больцмана [34, 35]:

$$dW = C_1 e^{\frac{MH \cos \Theta}{k_B T}} d\Omega, \text{ где } C_1 = \text{const.}$$

Из рис. 7.8, б видно, что $d\Omega = 2\pi \sin \Theta d\Theta$, поэтому

$$dW = C_2 e^{\frac{MH \cos \Theta}{k_B T}} \sin \Theta d\Theta, \text{ где } C_2 = 2\pi C_1.$$

Среднее значение $\langle M_H \rangle$, определяемое выражением

$$\langle M_H \rangle = M \frac{\int_0^\pi \cos \Theta e^{\frac{MH \cos \Theta}{k_B T}} \sin \Theta d\Theta}{\int_0^\pi e^{\frac{MH \cos \Theta}{k_B T}} \sin \Theta d\Theta},$$

приводит к следующей формуле:

$$\langle M_H \rangle = M \left[\frac{e^\beta + e^{-\beta}}{e^\beta - e^{-\beta}} - \frac{1}{\beta} \right] = M \left(\operatorname{cth} \beta - \frac{1}{\beta} \right),$$

где $\beta = \frac{MH}{k_B T}$.

Если ввести число n , обозначающее среднее число атомов в единице объема, то для намагниченности парамагнетика получим соотношение

$$I_m = n \langle M_H \rangle = nM \left(\operatorname{cth} \beta - \frac{1}{\beta} \right).$$

Значит, магнитная восприимчивость парамагнетика может быть записана в виде

$$\chi = \frac{nM}{H} \left(\operatorname{cth} \beta - \frac{1}{\beta} \right).$$

Поскольку под влиянием внешнего магнитного поля напряженностью \vec{H} атомные магнитные моменты располагаются вдоль поля, то и вещество намагничивается вдоль вектора \vec{H} , что характерно для парамагнетиков.

Полагая отношение $\beta = \frac{MH}{k_B T} \ll 1$, разложим $\operatorname{cth} \beta$ по степеням малого параметра β , ограничиваясь первыми двумя членами разложения.

Тогда для намагниченности парамагнетика получим следующее выражение:

$$\operatorname{cth} \beta = \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \dots; \quad I_m = \frac{nM\beta}{3} = \frac{nM^2 H}{3k_B T}.$$

Для магнитной восприимчивости, соответственно, имеем

$$\chi = \frac{I_m}{H} \approx \frac{nM^2}{3k_B T} = \frac{C}{T},$$

где $C = \frac{nM^2}{3k_B}$ — постоянная в законе Кюри–Вайса (7.3).

Условие $\beta \ll 1$ выполняется практически всегда. Лишь в очень сильных полях и при очень низких температурах $\beta \gg 1$, и прямая пропорциональность между I_m и H нарушается. В пределе, когда $\lim_{\beta \rightarrow \infty} \text{cth}\beta = 1$, намагниченность достигает насыщения: $\max I_m = I_s = nM$. При насыщении магнитные моменты всех атомов ориентируются вдоль внешнего магнитного поля.

Функция $L(\beta) = \text{cth}\beta - \frac{1}{\beta}$ называется *функцией Ланжевена*. На

рис. 7.8, в представлен ее график. При $\beta \ll 1$ кривая $L(\beta)$ имеет линейный участок и совпадает с отрезком OA , при $\beta \gg 1$ значение $L(\beta) \rightarrow 1$.

Квантовая теория парамагнетизма. В основе теории Ланжевена лежит допущение о возможности любых ориентаций магнитных моментов атомов относительно направления вектора напряженности \vec{H} внешнего магнитного поля. Согласно квантовой теории магнитный момент атома M_I имеет во внешнем магнитном поле $(2I + 1)$ проекций, где I — внутреннее квантовое число. Вероятность иметь ту или иную проекцию M_{IH} определяется формулой Больцмана $W = Ce^{M_{IH}H/k_B T}$. Среднее значение этой проекции определяется как

$$\langle M_{IH} \rangle = \frac{\sum_{-I}^I M_{IH} e^{M_{IH}H/k_B T}}{\sum_{-I}^I e^{M_{IH}H/k_B T}}, \quad (7.11)$$

где суммирование осуществляется по направлениям, которые может занимать вектор M_I . Вычисление сумм, входящих в формулу (7.11), дает следующее выражение для средней проекции внутреннего магнитного момента атома:

$$\langle M_{IH} \rangle = gI\mu_B B_I(\beta),$$

где $\beta = \frac{Ig\mu_B H}{k_B T}$; g — множитель Ланде,

а $B_I(\beta) = \frac{2I+1}{2I} \text{cth} \frac{2I+1}{2I} \beta - \frac{1}{2I} \text{cth} \frac{\beta}{2I}$ — функция Бриллюэна.

При этом намагничивание магнетика I_m и магнитную восприимчивость атома можно записать так:

$$I_m = \langle M_{IH} \rangle n = ngI \mu_B B_I(\beta),$$

$$\chi = \frac{ngI \mu_B B_I(\beta)}{H}.$$

При малых значениях параметра β ($\beta \ll 1$) (малые магнитные поля) для функции Бриллюэна $B_I(\beta)$, намагничивания I_m и магнитной восприимчивости получим

$$B_I(\beta) \approx \frac{I+1}{3I} \beta; \quad I_m \approx \frac{ng^2 \mu_B^2 I(I+1)}{3k_B T} H; \quad \chi = \frac{nI(I+1)g^2 \mu_B^2}{3\mu_0 k_B T}. \quad (7.12)$$

Следовательно, при $\beta \ll 1$ в квантовой теории существуют зависимости $I_m \sim 1/T$; $f(T) \sim 1/T$, что согласуется с экспериментом.

В сильных магнитных полях H и при низких температурах, когда $\beta \gg 1$, имеем: $\lim_{\beta \rightarrow \infty} \text{cth} \frac{2I+1}{2I} \beta = 1$; $\lim_{\beta \rightarrow \infty} \text{cth} \frac{\beta}{2I} = 1$; $\lim_{\beta \rightarrow \infty} B_I(\beta) = 1$, и намагничивание достигает насыщения

$$I_s = ngI \mu_B.$$

7.5. Парамагнетизм электронного газа

Согласно формулам (7.12) для парамагнитных веществ при отсутствии взаимодействия между магнитными моментами атомов существует температурная зависимость намагниченности и магнитной восприимчивости.

Однако у некоторых металлов был обнаружен парамагнетизм, не зависящий от температуры. Паули показал, что такой парамагнетизм обусловлен свободными электронами металла, образующими *электронный газ*.

На рис. 7.9, а показана зона проводимости металла в виде двух контактирующих полузон, содержащих электроны с противоположно направленными спиновыми магнитными моментами μ_B . При отсутствии внешнего магнитного поля ($\vec{H} = 0$) число электронов в обеих полузонах одинаково и результирующий магнитный момент электронного газа равен нулю [6].

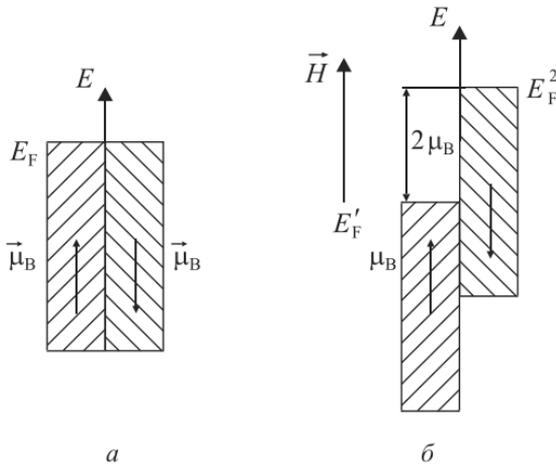


Рис. 7.9. Распределение электронов проводимости в двух полужонах с взаимно противоположными ориентациями спинов: *a* — $\vec{H} = 0$; *б* — $\vec{H} \neq 0$ (ось E показывает увеличение энергии в зонах)

При наложении поля \vec{H} каждый электрон левой полужоны приобретает дополнительную энергию $U'_m = -\mu_B H$, электрон правой полужоны приобретает энергию $U''_m = -\mu_B H$. Это приводит к возникновению разности уровней Ферми в обеих полужонах, равной $E''_F - E'_F = 2\mu_B H$ (рис. 7.9, б). Влиянию магнитного поля могут подвергаться лишь электроны, расположенные в области размытия уровня Ферми при температуре $T \neq 0$ К. Число таких электронов составляет $\Delta n = \frac{k_B T}{E_F} n$, где n — их концентрация в единице

объема. У части $\Delta n' = C e^{M_B H / k_B T}$ электронов магнитные моменты будут ориентированы вдоль направления внешнего магнитного поля \vec{H} , а у части $\Delta n'' = C e^{M_B H / k_B T}$ противоположно \vec{H} , где C — нормировочная константа.

Магнитный момент единицы объема металла, обусловленный различной ориентацией магнитных моментов электронов в зоне проводимости, равен $I_{me} = (\Delta n' - \Delta n'') \mu_B = C \mu_B (e^\beta - e^{-\beta})$, где $\beta = \nu \frac{\mu_B H}{k_B T}$. Поскольку $\Delta n' + \Delta n'' = \Delta n = C (e^\beta + e^{-\beta})$, для нормиро-

вочной постоянной имеем $C = \frac{\Delta n}{e^\beta + e^{-\beta}}$. В результате намагничен-

ность металла, возникающую вследствие различной ориентации электронов вблизи уровня Ферми относительно направления внешнего магнитного поля \vec{H} , можно записать как

$$I_{\text{me}} = \Delta n \mu_B \frac{e^\beta - e^{-\beta}}{e^\beta + e^{-\beta}} = \Delta n \mu_B \text{th} \beta.$$

При малых магнитных полях или при высоких температурах T , когда $\beta \ll 1$, имеем $\text{th} \beta \approx \beta$, откуда $I_{\text{me}} \approx \Delta n \mu_B \beta = \frac{\Delta n \mu_B^2 H}{k_B T}$.

Используя связь $\Delta n = \frac{k_B T}{E_F} n$, для намагничивания электронного газа металлов получим:

$$I_{\text{me}} \approx \frac{n \mu_B^2 H}{E_F}.$$

При этом парамагнитную восприимчивость электронного газа можно представить в виде

$$\chi_e = \frac{I_{\text{me}}}{H} = \frac{n \mu_B^2}{E_F}.$$

Более точный расчет дает следующее выражение для этого параметра в области высоких температур или малых магнитных полях:

$$\chi_e = \frac{3}{2} \frac{n \mu_B^2}{E_F}.$$

Данная формула показывает, что парамагнитная восприимчивость электронного газа в металлах не зависит от температуры, что подтверждает эксперимент.

7.6. Квантовая природа ферромагнетизма. Обменное взаимодействие и возникновение ферромагнетизма. Температуры Кюри и Нееля

Элементарные носители ферромагнетизма. При намагничивании магнетик приобретает магнитный момент \vec{M} , складывающийся из упорядоченно расположенных магнитных моментов атомов и

молекул. Предполагается, что все атомы или другие структурные элементы обладают также механическими моментами \vec{p} . Согласно квантовой теории гиромагнитное отношение M/p должно быть равно либо $-\frac{e}{2m}$, если намагничивание вызывается орбитальными магнитными моментами атомов, либо $-\frac{e}{m}$, если намагничивание обусловлено спиновыми магнитными моментами.

Появление механического момента при намагничивании тела было впервые установлено в опытах Эйнштейна и де Гааза [31, 34] и получило название *магнитомеханического эффекта*. Барнетт произвел обратный опыт, в котором наблюдал намагничивание железного стержня при быстром его вращении [35]. Проведенные эксперименты показали, что для ферромагнитных тел отношение магнитного момента атома к его механическому моменту равно $\frac{M}{p} = -\frac{e}{m}$. Это говорит о том, что ферромагнетизм обусловлен *спиновыми моментами атомных электронов*.

Поскольку магнитные моменты заполненных оболочек равны нулю, а внешние валентные электроны обобществляются при образовании металлов, то ферромагнетизмом могут обладать лишь переходные элементы, характеризующиеся наличием недостроенных внутренних оболочек. Такими элементами являются переходные металлы группы железа (Fe, Co, Ni), имеющие недостроенную $3d$ -оболочку, и редкоземельные элементы с недостроенной $4f$ -оболочкой. Поскольку орбитальных магнитных моментов у электронов $3d$ - и $4f$ -оболочек не существует, ферромагнетизм элементов этих групп может быть объяснен лишь спиновыми моментами атомов.

Барнетт полагал, что в ферромагнетике действует некое внутриатомное поле H_{int} , пропорциональное намагниченности насыщения, $H_{\text{int}} = \lambda I_s$ (λ — коэффициент пропорциональности) и именно это поле обуславливает спонтанную намагниченность ферромагнетиков. Подразумевалось, что поле H_i возникает из-за спин-спинового взаимодействия электронов. Однако энергия данного взаимодействия на два порядка меньше энергии теплового

движения атомов кристаллической решетки при комнатной температуре. Отсюда следует, что магнитное взаимодействие спинов электронов не в состоянии обеспечить их параллельную ориентацию, характерную для ферромагнетиков при температурах ниже температуры Кюри. Следовательно, поле, приводящее к параллельной ориентации спинов в ферромагнетиках, имеет немагнитную природу.

Роль обменного взаимодействия в возникновении ферромагнетизма. В настоящее время предполагается, что силы, заставляющие магнитные моменты атомов определенным образом ориентироваться друг относительно друга, имеют *электростатическую природу*. Они возникают в результате обмена электронами внутренних недостроенных оболочек соседних атомов и связанного с этим взаимодействия [6, 19, 31].

Наличие *обменного процесса* приводит к изменению энергии системы. Известно, например, что энергия двух взаимодействующих атомов водорода равна $U = 2E_0 + \frac{k+A}{1+S^2}$ [см. формулы (1.6) и (1.7)], где A — энергия обменного взаимодействия двух соседних атомов. При учете спин-спиновых взаимодействий эту энергию можно представить в виде

$$A = -I(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j). \quad (7.13)$$

Здесь \vec{s}_i, \vec{s}_j — результирующие спины взаимодействующих атомов i и j ; I — обменный интеграл, который определяет вероятность обмена местами электронов, когда электрон 1 переходит от атома a к атому b , а электрон 2 — от атома b к атому a .

Обменный интеграл определяется выражением

$$I = \iint \left(\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} \right) \Psi_a(1)\Psi_b(2)\Psi_b(1)\Psi_a(2) dV_2 dV_1,$$

где $\frac{e^2}{r}, \frac{e^2}{r_{12}}$ — энергии взаимодействия ядер двух атомов между

собой и электронов между собой соответственно; $-\frac{e^2}{r_{1a}}, -\frac{e^2}{r_{2b}}$ —

энергии взаимодействия электрона 1 с ядром атома a и электрона 2

с ядром атома b ; $\Psi_a(1), \Psi_b(2)$ — волновые функции, описывающие движение электронов 1 и 2 соответственно около ядер атомов a и b ; $\Psi_a(2), \Psi_b(1)$ — волновые функции, описывающие возможность нахождения электрона 2 около ядра атома a и электрона 1 около ядра атома b , т. е. возможность обмена атомами a и b своими электронами; dV_1 и dV_2 — элементы объема, занимаемого атомами водорода.

Знак и величина обменного интеграла I зависят от соотношения размеров электронных оболочек, участвующих в образовании обменной связи, а также от расстояния между атомами.

Знак обменного интеграла определяет, какая ориентация спинов у электронов, участвующих в образовании обменной связи, является энергетически более выгодной — параллельная или антипараллельная.

Из формулы (7.13) видно, что при отрицательном знаке обменного интеграла ($I < 0$) значение A отрицательно и, следовательно, энергия системы двух атомов U меньше энергии невзаимодействующих атомов $2E_0$, если спины \vec{s}_i, \vec{s}_j электронов, участвующих в образовании обменной связи, антипараллельны: $\vec{s}_i \downarrow \uparrow \vec{s}_j$. Этот случай соответствует возникновению химической связи между атомами, образованию из них молекул, а также появлению антиферромагнетизма.

При положительном знаке обменного интеграла ($I > 0$) обменная энергия A отрицательна, а $U < 2E_0$. Тогда энергия системы из двух атомов в целом меньше, чем $2E_0$, если спины \vec{s}_i, \vec{s}_j электронов, участвующих в образовании обменной связи, параллельны друг другу: $\vec{s}_i \downarrow \downarrow \vec{s}_j$.

Таким образом, вариант параллельного расположения спинов у соседних атомов может оказаться энергетически более выгодным в случае, если обменный интеграл у них положительный. Это является необходимым условием для появления ферромагнетизма, поскольку параллельное расположение спинов, а следовательно, и спиновых магнитных моментов, приводит к самопроизвольному спонтанному намагничиванию, которое характерно для ферромагнетиков.

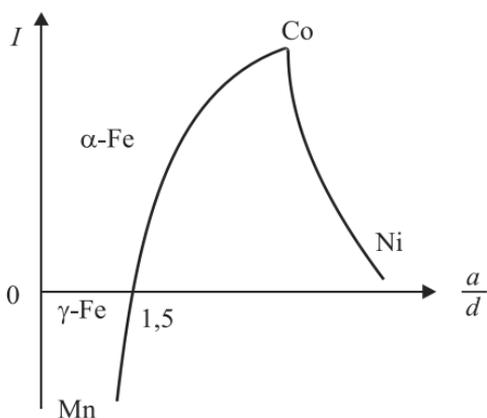


Рис. 7.10. Зависимость обменного интеграла I двух соседних атомов от отношения a/d , характеризующего внутреннюю структуру атомов химических элементов

На рис. 7.10 показана зависимость обменного интеграла I от отношения постоянной решетки кристалла a к диаметру d электронной оболочки $3d$ для переходных металлов группы железа.

Из рисунка следует, что при $a/d > 1,5$ обменный интеграл положителен, при $a/d < 1,5$ отрицателен и тем больше по абсолютной величине, чем меньше a/d . У переходных металлов группы железа ферромагнетизмом обладают элементы α -Fe, Co, Ni. Металлический марганец, полиморфное γ -железо и другие элементы этой группы, у которых $a/d > 1,5$, не обладают ферромагнетизмом. Если постоянную решетки металлического марганца увеличить так, чтобы достигались значения $a/d > 1,5$, то марганец станет ферромагнетиком, что подтверждено экспериментально. Так, введение в марганец азота, вызывающее увеличение постоянной a у металлического марганца, приводит к появлению ферромагнитных свойств у этого химического элемента.

Ферромагнетиками являются сплавы Mn–Cu–Al (сплавы Гейслера) и соединения MnSb, MnBi, в которых атомы марганца находятся на расстояниях больших, чем в решетке чистого Mn [6].

Таким образом, наличие в атоме внутренних недостроенных электронных оболочек и положительный знак обменного интеграла, вызывающий параллельную ориентацию спинов, являются *необходимыми и достаточными условиями появления ферромагнетизма*.

Однако ферромагнитные свойства у переходных элементов сильно зависят от температуры. При нагревании ферромагнетика и достижении им определенной температуры он утрачивает свои магнитные свойства и становится типичным парамагнетиком. Это, как упоминалось ранее, *ферромагнитная температура (точка Кюри)*, которая для большинства химических элементов группы железа, а также редкоземельных элементов ниже температуры плавления.

У антиферромагнитных материалов при повышении температуры антипараллельное расположение спинов разрушается и намагниченность повышается. Максимальная намагниченность достигается при температуре T_N , которая называется *точкой Нееля*. При температуре Нееля упорядоченное расположение спинов антиферромагнетика утрачивается, и он аналогично ферромагнетику переходит в парамагнетик.

7.7. Доменная структура ферромагнетизма

Выделим внутри ферромагнитного кристалла некоторую область A (рис. 7.11, *а*). Предположим, что под влиянием обменных сил спины всех электронов недостроенных электронных оболочек атомов этой области выстроились параллельно друг другу. Область A будет намагничена до насыщения. Какова равновесная ориентация спинов в соседней области B , лежащей ниже области A ?

Если бы в этой области спины электронов расположились аналогично спином области A , то образовались бы два магнита, соприкасающиеся одинаковыми полюсами (рис. 7.11, *б*). Такое состояние неустойчиво, так как ему соответствует максимальное значение энергии магнитного взаимодействия. Устойчивым является состояние, при котором магнитные поля соприкасающихся областей ориентированы противоположно друг другу (рис. 7.11, *в*).

Пока ширина области A не превосходит нескольких расстояний между атомами, основное значение имеет ориентирующее дей-

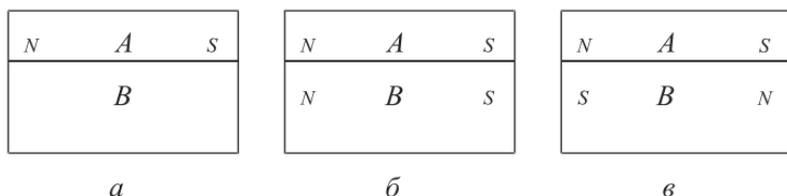


Рис. 7.11. Расположение намагниченных областей в ферромагнетике при отсутствии внешнего магнитного поля

ствии обменных сил, вследствие чего слой области B , соприкасающийся с областью A , намагничивается так же, как и область A .

По мере расширения области A рост энергии магнитного взаимодействия начинает играть доминирующую роль и в конце концов становится решающим. Область A достигает критического размера, а соседняя с ней область B намагничивается противоположно (с противоположной ориентацией спинов атомов).

Таким образом, в отсутствие внешнего магнитного поля кристалл ферромагнетика должен состоять из большого числа отдельных малых областей, намагниченных до насыщения. Эти области называются *областями спонтанного намагничивания* или *доменами*. Друг от друга домены отделены слоями, в которых происходит переход спинов с одной ориентацией к прямо противоположной. Подобные переходные слои называются *стенками Блоха*. Для железа их толщина колеблется в пределах 1000 \AA . Спонтанное намагничивание всегда происходит в направлении легкого намагничивания. При отсутствии внешнего магнитного поля домены ориентируются друг относительно друга так, что суммарный магнитный момент ферромагнетика равен нулю (рис. 7.12, *a*).

Процесс смещения границ доменов. Если поместить кристалл ферромагнетика во внешнее магнитное поле напряженностью H , то ориентация векторов намагниченности \vec{I}_m отдельных доменов по отношению к вектору \vec{H} будет не одинакова (рис. 7.12, *б*). Наименьший угол с вектором \vec{H} образует вектор \vec{I}_m домена 1, наибольший угол — вектор \vec{I}_m домена 3. При усилении \vec{H} энергетически выгоднее процесс роста домена с ориентацией спинов 1 за счет уменьшения областей, занимаемых доменами 2, 3, 4. Этот рост возможен за счет смещения границ домена 1 (рис. 7.12, *б*). Процесс смещения границ доменов происходит до

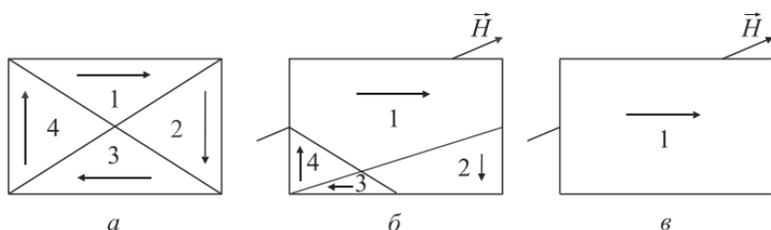


Рис. 7.12. Домены с различной ориентацией векторов намагниченности \vec{I}_m относительно направления внешнего магнитного поля \vec{H}

тех пор, пока область, занимаемая доменом 1, не распространится на весь кристалл (рис. 7.12, в). При дальнейшем усилении поля \vec{H} начинается поворот спонтанной намагниченности \vec{I}_m в направлении вектора внешнего магнитного поля.

Процесс намагничивания ферромагнетика протекает теперь значительно медленнее и завершится тогда, когда вектор \vec{I}_m расположится параллельно вектору \vec{H} . Намагниченность ферромагнетика при этом достигнет так называемого технического насыщения.

При достижении технического насыщения рост намагниченности не прекращается. Это объясняется тем, что при конечных температурах $T \neq 0$ К не все спины спонтанно намагниченных областей ориентированы параллельно друг другу — им мешает тепловое движение.

Наложение сильного магнитного поля может вызвать переориентацию данных спинов. Такой процесс переориентации спинов называют *парапроцессом*.

7.8. Антиферромагнетизм, ферримагнетизм, ферриты

При отрицательном знаке обменного интеграла энергетически выгодной является антипараллельная ориентация спинов соседних узлов кристаллической решетки. В этом случае расположение спинов также может быть упорядоченным, но спонтанная намагниченность не возникает, поскольку спиновые магнитные моменты соседних узлов направлены антипараллельно и компенсируют друг друга. Такая магнитная структура состоит из двух подреше-

ток, намагниченных противоположно друг другу. Подобная структура кристаллов, называемых *антиферромагнетиками*, возможна лишь ниже некоторой критической температуры, называемой антиферромагнитной точкой Кюри или точкой Нееля T_N (см. подгл. 7.6).

Возможны, однако, случаи, когда значения магнитных моментов узлов подрешеток, образующих кристалл, разнятся, например, вследствие неодинакового числа или состава атомов, находящихся в этих подрешетках. Тогда отличная от нуля разность магнитных моментов узлов подрешеток будет приводить к спонтанной намагниченности кристалла. Такой нескомпенсированный антиферромагнетизм называют *ферримагнетизмом*.

Ферримагнетик ведет себя подобно ферромагнетику, но температурная зависимость спонтанной намагниченности у них различна. В частности, у ферримагнетика намагниченность может убывать с повышением температуры не монотонно и проходит через ноль еще до достижения точки Нееля. Примером ферримагнетика является магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, в котором отрицательные ионы кислорода образуют ГЦК-решетку, когда на каждую молекулу $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ приходится 1 двухвалентный (Fe^{2+}) и 2 трехвалентных (Fe^{3+}) иона железа.

Двухвалентные ионы железа могут замещаться ионами двухвалентных металлов: Mg, Ni, Co, Mn, Cu. Такие вещества называются *ферритами*. Их общая формула $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где Me — двухвалентный металл. Одна из подрешеток феррита образуется половиной трехвалентных ионов железа, другая — второй половиной этих ионов и двухвалентными ионами железа или заменяющими его металлами. Магнитные моменты подрешеток ориентированы антипараллельно по отношению друг к другу. Поэтому магнитные моменты трехвалентных ионов железа компенсируются, и спонтанное намагничивание вызывается магнитными моментами двухвалентных ионов железа.

Особенностью ферритов является сочетание высоких литейных свойств с большим электрическим сопротивлением (удельное сопротивление ферритов $\rho \sim 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{м}$). В настоящее время созданы ферриты с высокой коэрцитивной силой. В вычислительной технике широкое применение получили ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса.

Задачи

Задача 7.1. Вычислить магнитный момент атома меди, наводимый внешним магнитным полем с индукцией $B_0 = 10$ мТл, и ларморову частоту прецессии электронов. Плотность меди составляет $\rho_{\text{Cu}} = 8,93 \cdot 10^3$ кг/м³, молярная масса $\mu_{\text{Cu}} = 64 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Решение. Найдем концентрацию атомов меди в единице объема:

$$n = \frac{\rho_{\text{Cu}} N_A}{\mu_{\text{Cu}}} = 8 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Поскольку медь — это диамагнетик с порядковым номером $Z = 29$, его магнитная восприимчивость определяется по формуле

$$\chi = -10^{-6} Z = -29 \cdot 10^{-6}.$$

При этом магнитный момент единицы объема

$$I_m = \chi B_0 = -29 \cdot 10^{-7} \text{ Тл} = -29 \cdot 10^{-7} \text{ Вб/м}^2.$$

Магнитный момент атома меди находится по формуле

$$\Delta M = \frac{I_m}{n} = -0,36 \cdot 10^{-35} \text{ Вб} \cdot \text{м}.$$

Ларморова частота прецессии электронов равна

$$\omega_L = \frac{eB_0}{2me} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Задача 7.2. Для атома платины (парамагнетик), находящегося в состоянии 3D_3 , оценить значение намагниченности насыщения, если плотность платины $\rho_{\text{Pt}} = 21,4 \cdot 10^3$ кг/м³, молярная масса $\mu_{\text{Pt}} = 195 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Решение. В сильных магнитных полях, когда параметр $\beta = \frac{M_{\text{IH}} H}{k_B T} \gg 1$, а функция Ланжевена $L(\beta) \approx 1$, намагниченность насыщения платины определяется по формуле

$$I_s = ngI \mu_B.$$

Атом платины находится в состоянии 3D_3 , в котором квантовые числа равны $S = 1$, $L = 2$, $I = 3$, а фактор Ланде имеет вид

$$g = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2I(I+1)} = \frac{4}{3}.$$

Концентрация атомов платины в единице объема

$$n = \frac{\rho_{\text{Pt}} N_A}{\mu_{\text{Pt}}} = 6,6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Поэтому для намагниченности насыщения платины имеем

$$I_s \approx ngI\mu_B = 2,44 \cdot 10^6 \text{ Вб/м}^2.$$

Задача 7.3. Оценить намагниченность электронного газа металла в слабом магнитном поле напряженностью $H = 2 \cdot 10^{-2} \text{ А/м}$, если энергия Ферми $E_F = 5 \text{ эВ}$, концентрация электронов $n = 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

Решение. Для данного металла характерно явление электронного парамагнетизма: при малых H значения параметра $\beta = \frac{\mu_B H}{k_B T} \ll 1$. Для намагниченности металла имеем

$$I_{\text{ме}} = \frac{n\mu_B^2 H}{E_F} = \frac{10^{28} \cdot (9,27)^2 \cdot 10^{-48} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-19}} \approx 2,16 \text{ Вб/м}^2.$$

Задача 7.4. Оценить магнитный момент атома титана, находящегося в состоянии 3F_2 . При больших внешних полях или низких температурах оценить величину намагниченности насыщения титана, рассматривая этот металл как парамагнетик. Плотность титана составляет $\rho_{\text{Ti}} = 4,54 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, молярная масса $\mu_{\text{Ti}} = 48 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

Решение. По состоянию атома титана, характеризующегося термом 3F_2 , находим квантовые числа $S = 1$, $L = 3$, $I = 2$. Фактор Ланде для этого состояния

$$g = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2I(I+1)} = \frac{2}{3}.$$

Максимальная проекция числа I равна $\max m_I = 2$. При этом максимальное значение проекции магнитного момента атома титана на направление внешнего магнитного поля составляет

$$M_{IH} = m_I g \mu_B = \frac{4}{3} \mu_B .$$

В сильных внешних магнитных полях и при низких температурах параметр $\beta_0 = \frac{M_{IH} H}{k_B T} \gg 1$. Если редкоземельный металл титан рассматривать как парамагнетик, то величину его намагниченности насыщения можно оценить по формуле

$$I_s \approx ngI\mu_B ,$$

где $n = \frac{\rho_{Ti} N_A}{\mu_{Ti}} = 5,6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ — концентрация атомов титана в единице объема.

Полагая, что $\rho_{Ti} = 4,54 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\mu_{Ti} = 48 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, находим:

$$n = 5,6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3} .$$

Для величины I_s при $g = \frac{2}{3}$, $I = 2$, $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$ имеем:

$$I_s \approx ngI\mu_B = 6,95 \cdot 10^5 \text{ Вб/м}^2 .$$

Глава 8

Фотонные кристаллы и их свойства

8.1. Классификация фотонных кристаллов. Особенности их поведения в микрорезонаторах и пленочных волноводах

Фотонными кристаллами называют структуры с пространственно-периодической модуляцией (изменением) диэлектрической проницаемости, имеющие запрещенные зоны в спектре собственных электромагнитных состояний [36–39].

Возникновение фотонной зонной структуры является следствием брэгговского отражения электромагнитных волн на периодически меняющемся профиле диэлектрической проницаемости внутри кристалла. Энергетическое положение запрещенных зон зависит от периода модуляции диэлектрической проницаемости. Ширина запрещенных зон определяется контрастом, т. е. отношением диэлектрических проницаемостей двух соприкасающихся областей диэлектриков.

Формально фотонными кристаллами можно назвать обычные полупроводниковые, ионные или металлические кристаллы. Изменение диэлектрической проницаемости в этих кристаллах обусловлено электронными оболочками атомов, а контраст диэлектрической проницаемости составляет тысячные доли. Брэгговскому условию удовлетворяет рентгеновское излучение с длинами волн порядка 0,1–1 нм. Эффект брэгговского отражения рентгеновских волн лежит в основе метода исследования структуры кристалла — *рентгеноструктурного анализа*. Волна, распространяясь по твердому телу, рассеивается на кристаллической решетке согласно векторному уравнению Лауэ–Брэгга

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{b}_{hkl}.$$

Здесь \vec{k} — волновой вектор падающей, \vec{k}' — волновой вектор дифрагированной электромагнитной волны, \vec{b}_{hkl} — вектор обратной решетки кристалла, перпендикулярный ответственной за дифракцию кристаллической плоскости с индексами Миллера h, k, l . Каждая система плоскостей, характеризуемая данным набором индексов Миллера, рассеивает падающий свет в направлении, которое определяется векторами \vec{k}' и \vec{b}_{hkl} . Метод рентгеноструктурного анализа основан на расчете положений кристаллографических плоскостей и структуры в целом по экспериментально полученным направлениям рассеяния рентгеновского луча структурой исследуемого образца.

Классификация фотонных кристаллов. Фотонные кристаллы в зависимости от размера контраста диэлектрической проницаемости и особенностей структуры могут обладать полной запрещенной зоной, псевдозапрещенной зоной и стоп-зонами.

Наличие *полной запрещенной зоны* означает, что в некотором спектральном диапазоне электромагнитные волны любой поляризации не могут войти в кристалл или выйти из него ни в одном кристаллографическом направлении.

Наличие *псевдозапрещенной зоны* означает, что вход (выход) в кристалл (из кристалла) для электромагнитных волн из определенного спектрального диапазона возможен лишь вдоль какого-либо одного направления (или нескольких направлений), т. е. вдоль этого направления (направлений) происходит «схлопывание» полной запрещенной зоны.

Под термином «*стоп-зона*» понимается диапазон длин волн, запрещенный для распространения в каком-либо определенном кристаллографическом направлении.

Трехмерные фотонные кристаллы могут иметь полную запрещенную зону, псевдозапрещенную зону и всегда имеют стоп-зоны. Двумерные и одномерные фотонные кристаллы имеют только стоп-зоны.

За последнее время распространение света в среде перестало рассматриваться как свободное движение фотонов. Были созданы новые оптические материалы, структуры, приборы, в которых движение оказывается не свободным, а ограниченным в некотором пространстве или вообще запрещено в определенных интервалах частот.

Простейшая подобная структура — оптический *микрорезонатор*, т. е. микрополость, стенки которой обладают высоким коэффициентом отражения в определенном диапазоне частот. В таких структурах движение ограничено внутренним объемом полости, поэтому фотон, заключенный в микрорезонаторе, называется *локализованным* («плененным»), а его энергетический спектр является дискретным. Близкими к микрорезонатору свойствами обладает, например, *пленка* или нить, состоящая из прозрачного материала с большим показателем преломления и окруженная средой с меньшим показателем преломления. По аналогии с задачей об электронах можно показать, что среда с большим показателем преломления действует на фотон как потенциальная яма на электрон, удерживая его в определенной области пространства.

Известно, что в атомах при переходе электрона из состояния с энергией E_n в состояние с энергией E_m (n, m — энергетические уровни) и обратно происходит поглощение или испускание фотона. При этом вероятность спонтанного испускания фотона пропорциональна плотности фотонных состояний $g(\omega)$ при частоте излучения $\omega = \frac{(E_n - E_m)}{\hbar}$ ($n > m$). Плотность фотонных состояний — это число фотонов, имеющих частоты в интервале от ω до $\omega + \Delta\omega$, в единице объема. Для свободных фотонов плотность $g(\omega)$ зависит лишь от частоты и равна

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3},$$

где c — скорость света.

Интенсивность излучения тела, нагретого до температуры T , определяется выражением

$$I(\omega) = \hbar\omega g(\omega)n_T(\omega),$$

где $n_T(\omega)$ — функция Планка, определяющая при температуре T вероятность заполнения фотонных состояний, задаваемых функцией $g(\omega)$.

Для фотонов видимого оптического спектра эта интенсивность довольно низкая. Так, для вольфрамовых нитей при $T \approx 2000$ °C примерно 5% излучения попадает в видимый диапазон. Основная

часть теплового излучения приходится на инфракрасное (ИК) излучение. Лампы накаливания в большей степени греют окружающее пространство, чем освещают его. Используя оптические микрорезонаторы и фотонные кристаллы, можно повысить световую отдачу и эффективность тепловых источников, если перераспределить плотность фотонных состояний $g(\omega)$ таким образом, чтобы она была максимальной в видимой области спектра и значительно меньшей в ИК-диапазоне. Управление геометрическими и физическими параметрами фотонных кристаллов и микрорезонаторов позволяет это сделать.

В простейших плоских оптических микрорезонаторах распространение фотона вдоль определенного направления ограничено брэгговскими зеркалами. Такие зеркала представляют собой системы чередующихся тонких диэлектрических слоев, в которых за счет интерференции последовательно падающих и отраженных лучей полностью гасится прохождение света. В качестве этих слоев используют, например, полупроводники $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ с разными значениями x . Существуют $1D$ -микрорезонаторы — пленки, в которых есть одно запрещенное направление для распространения фотона; $2D$ -микрорезонаторы — оптические волокна (волноводы), в которых запрещено свободное распространение фотонов в двух направлениях; и $3D$ -микрорезонаторы, в которых фотон полностью локализован в любом направлении. В последнем случае уровни энергии фотона являются дискретными.

Если $3D$ -микрорезонатор имеет форму параллелепипеда с полностью отражающими стенками, то собственные частоты фотона определяются согласно выражению

$$\omega(p, s, \kappa) = \frac{\pi^2 c_0^2}{n^2} \left(\frac{p^2}{a^2} + \frac{s^2}{b^2} + \frac{\kappa^2}{c^2} \right),$$

где n — показатель преломления среды; a, b, c — размеры параллелепипеда; c_0 — скорость света в вакууме; p, s, κ — целые положительные числа. Плотность фотонных состояний здесь — это набор узких пиков, центрированных в точках $\omega(p, s, \kappa)$. Подбирая параметры a, b, c и целые числа p, s, κ , можно сделать плотность фотонных состояний $g(\omega)$ большой по величине (или очень малой) в нужной части спектра. Это явление носит название *эффекта Перселла* [40–44].

Полное отражение света не означает, что все излучение отражается на стенке резонатора. Фотон или пучок света, падающий из оптически плотной среды с показателем преломления n_1 на границу с оптически менее плотной средой с показателем преломления n_2 ($n_2 < n_1$) под углом, большим угла Брюстера $\Theta_B = \arcsin \frac{n_2}{n_1}$

испытывает полное внутреннее отражение. Анализ уравнений Максвелла показывает, что при этом вместо прошедшей волны в оптически менее плотной среде вдоль поверхности распространяется так называемая *латеральная*, или *побочная*, волна, амплитуда которой затухает как $\exp(-\alpha z)$, где z — расстояние по нормали от границы раздела двух сред; α — параметр затухания.

Если над поверхностью раздела (над второй средой с показателем преломления n_2) поместить другую оптически плотную среду с показателем n_1 , то латеральная волна проникает в нее и превращается в свободно распространяющуюся с тем же волновым вектором, что и падающая волна в исходной среде. Это оптическое явление на границах трех сред носит название *квантового туннельного эффекта*, т. е. фотон туннелирует из одной среды в другую аналогично электрону из одной потенциальной энергетической ямы в другую. При этом для фотонов аналогом потенциальной ямы является оптически более плотная среда, а потенциальным барьером — оптически менее плотная среда (рис. 8.1) [45].

Рассмотрим процесс распространения света (пучка фотонов) в одномерной *цепочке оптических микрорезонаторов* с расстоянием между ними, равным d , и расстоянием между центрами соседних микрорезонаторов, равным a (см. рис. 8.1, б). Пусть E_1 , E_2 — два дискретных уровня, принадлежащих семейству разрешенных уровней резонатора. Предположим, что фотоны частоты $\omega = \frac{1}{\hbar}(E_1 - E_2)$, находящиеся в резонаторе, могут свободно туннелировать в ближайшие соседние (левый и правый) резонаторы. Если фотон находится в разрешенной зоне (его энергия занимает один из дискретных разрешенных уровней), то он распространяется вдоль цепочки микрорезонаторов, хотя закон дисперсии, связывающий частоту и длину волны фотона, кардинально отличается от такового для свободного фотона. Совсем необычно для

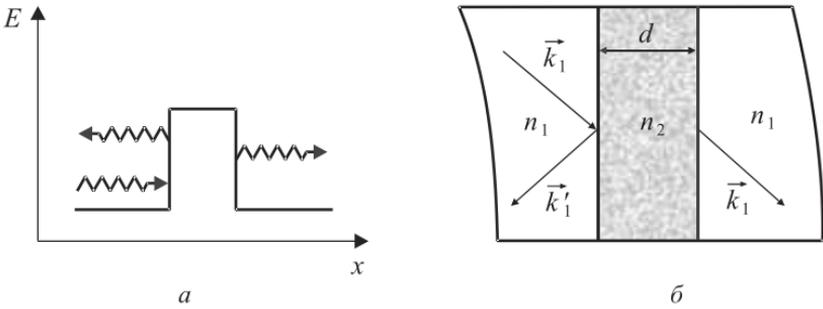


Рис. 8.1. Схема процесса туннелирования электрона через одномерный потенциальный барьер (а) и фотона через среду с пониженным показателем преломления (б)

оптики появление запрещенной зоны, наличие которой означает, что в данной области частот фотоны не могут свободно распространяться вдоль цепочки микрорезонаторов.

Приведенные рассуждения верны для двух- и трехмерных структур. Необходимо лишь, чтобы были малы расстояния между микрорезонаторами и показатель преломления среды, заполняющей межрезонаторное пространство, тогда в системе не смогут находиться фотоны запрещенного диапазона частот.

На рис. 8.2 схематически изображена плотность фотонных состояний $g(\omega)$ для рассматриваемой модели двух уровней. Запрещенная зона тем шире, чем больше отношение n_1/n_2 .

Можно так подобрать параметры оптического микрорезонатора и значения n_1 и n_2 , чтобы запрещенная зона находилась в ИК-диапазоне, а в видимой области был пик максимума плотности состояния фотонов. Для 3D-фотонных кристаллов запрещенная зона является полной, т. е. имеет место для всех направлений распространения фотонов. В случаях же одномерных (1D-) и двумерных (2D-) фотонных кристаллов запрещенная зона существует для определенных телесных углов [45].

Известно, что дефекты в кристаллах, такие как вакансии, чужеродные атомы, дислокации, границы зерен, могут приводить к возникновению в запрещенной зоне разрешенных уровней энергии. Подобным уровням соответствуют локализованные состояния электронов. Аналогичная ситуация наблюдается в фотонных

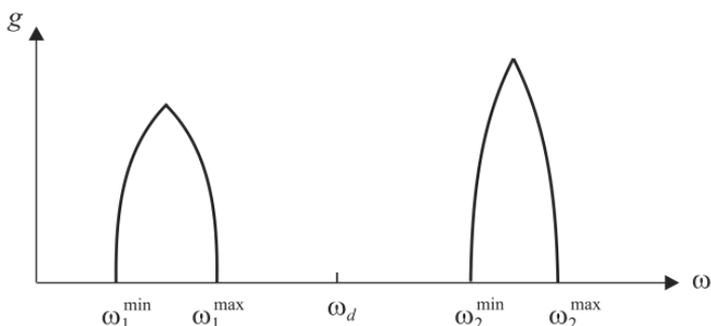


Рис. 8.2. Плотность фотонных состояний фотонного кристалла. Области между ω_1^{\max} и ω_2^{\min} — запрещенные зоны; частота ω_d соответствует дефекту кристалла, образующему разрешенный уровень энергии

кристаллах. Дефектами здесь являются вакансии, т. е. пустые элементы в решетке или места, заполненные материалом с другим коэффициентом преломления. Это так называемые *точечные дефекты*.

Встречаются и *линейные дефекты* в виде нитевидных полостей внутри фотонного кристалла. В отличие от точечных линейные дефекты могут проводить вдоль себя свет. Фактически линейные дефекты — оптические волноводы, идеальные проводники фотонов.

Аналогия между квантовым поведением электронов в полупроводниках и фотонов в кристаллах имеет строгое математическое обоснование. Уравнения Максвелла после определенных преобразований можно представить в виде, формально идентичном уравнению Шредингера для волновой функции электрона. На это впервые обращено внимание в работе [41]. Поведение фотонов в кристалле, например их рассеяние на атомных узлах, оказывается более доступным для исследований по сравнению с электронами. Это связано с фундаментальным различием между фотонами и электронами, так как последние обладают электрическим зарядом, а потому намного более сильным взаимодействием между собой, чем нейтральные фотоны.

Рассмотрим далее особенности поведения фотонов в фотонных кристаллах, в частности, появление полных запретных зон в 3D-фотонных кристаллах при наличии процессов упругого рассеяния.

8.2. Основы теории фотонных кристаллов в материалах с действительной положительной диэлектрической постоянной

В работе [36] показано, что в случае трехмерных фотонных кристаллов наличие запрещенной зоны эквивалентно наличию щели в спектре распространения электромагнитных волн, что влияет на процессы спонтанного излучения фотонов. В последующей работе [37] была высказана гипотеза, что в фотонных кристаллах может осуществляться эффективная локализация фотонов в непоглощающих материалах с действительной и всюду положительной диэлектрической постоянной. Ее автор теоретически обосновал условия и причины возникновения запретных зон в фотонных трехмерных кристаллах, обладающих указанными свойствами. Остановимся на основных моментах этой теории.

Волновое уравнение для амплитуды вектора электрического поля в случае излучения с частотой ω в изотропной разупорядоченной среде имеет вид

$$-\nabla^2 \vec{E} + \nabla(\nabla \vec{E}) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{f1}(\vec{x}) \vec{E} = \varepsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E},$$

где ε_0 — средняя величина диэлектрической постоянной в среде, а ее флуктуирующая часть $\varepsilon_{f1} = \varepsilon_1(\vec{x}) + V(x)$ состоит из двух действительных частей. Первая часть $\varepsilon_1(\vec{x}) = \varepsilon_1 \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{x}}$ связана с

решеткой Бравэ, где суммирование идет по всем возможным обратным векторам \vec{G} этой решетки; $U_{\vec{G}}$ — коэффициенты разложения этой части диэлектрической функции по плоским волнам $e^{i\vec{G}\vec{x}}$, ε_1 — некоторая положительная постоянная. Вторая часть — $V(x)$, вызванная рассеянием излучения на возможных дефектах структуры среды (вакансии, атомы примеси, дислокации и другие точечные или линейные аномалии в кристалле) носит случайный характер и отвечает условию $\langle V(x) \rangle = 0$, т. е. среднее ее значение по всему ансамблю структурных дефектов практически отсутствует.

Аналогичное разделение периодически упорядоченной и разупорядоченной частей диэлектрических функций имеет место в теориях жестких связей для разупорядоченных электронных систем.

Для случаев с правой и левой круговой поляризацией фотонов с волновым вектором \vec{k} процесс их рассеяния на единичной плоскости Брэгга с образованием фотона с волновым вектором $\vec{k} - \vec{G}$ описывается теорией возмущения 1-го порядка. Применение этой теории приводит к следующему условию для собственных значений вектора-амплитуды рассеянной волны:

$$\det = \begin{vmatrix} \alpha(\vec{k}) & 0 & 1-f & f \\ 0 & \alpha(\vec{k}) & f & 1-f \\ 1-f & f & \alpha(\vec{k} - \vec{G}) & 0 \\ f & 1-f & 0 & \alpha(\vec{k} - \vec{G}) \end{vmatrix} = 0, \quad (8.1)$$

где $\alpha(\vec{k}) = \frac{\kappa^2 - \varepsilon_0 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \right)}{\varepsilon_1 U_{\vec{G}} \frac{\omega^2}{c^2}}$, а $f = \frac{(1 - \cos \Theta)}{2}$ — так называемая *спи-*

ральная амплитуда электрической волны при рассеянии фотона на угол Θ с одновременным изменением волнового вектора от \vec{k} до $\vec{k} - \vec{G}$. В общем случае $\cos \Theta = \frac{(\kappa - \vec{k} \cdot \vec{G})}{|\vec{k} - \vec{G}|}$, тогда как для вектора \vec{k} ,

лежащего в плоскости Брэгга, всегда перпендикулярной соответствующему вектору обратной решетки, амплитуда рассеянной волны при условии $|\vec{k}| \gg |\vec{G}|$ равна $f = \frac{G^2}{4\kappa^2}$. На плоскости Брэгга

решение уравнения (8.1) приводит для законов дисперсии к двум независимым семействам кривых с двумя ветвями в каждом:

$$f_1(\kappa) = \frac{\omega}{c} = \kappa(\varepsilon_0 \pm \varepsilon_1 U_{\vec{G}})^{-1/2};$$

$$f_2(\kappa) = \frac{\omega}{c} = \kappa \left(\varepsilon_0 \pm \varepsilon_1 U_{\vec{G}} \left| 1 - \frac{G^2}{2\kappa^2} \right| \right)^{-1/2}. \quad (8.2)$$

Эти кривые представлены на рис. 8.3 вместе с зоной Бриллюэна для ГЦК-решетки и конусообразных телесных углов в κ -пространстве, в пределах которых невозможно распространение фотонов любой поляризации.

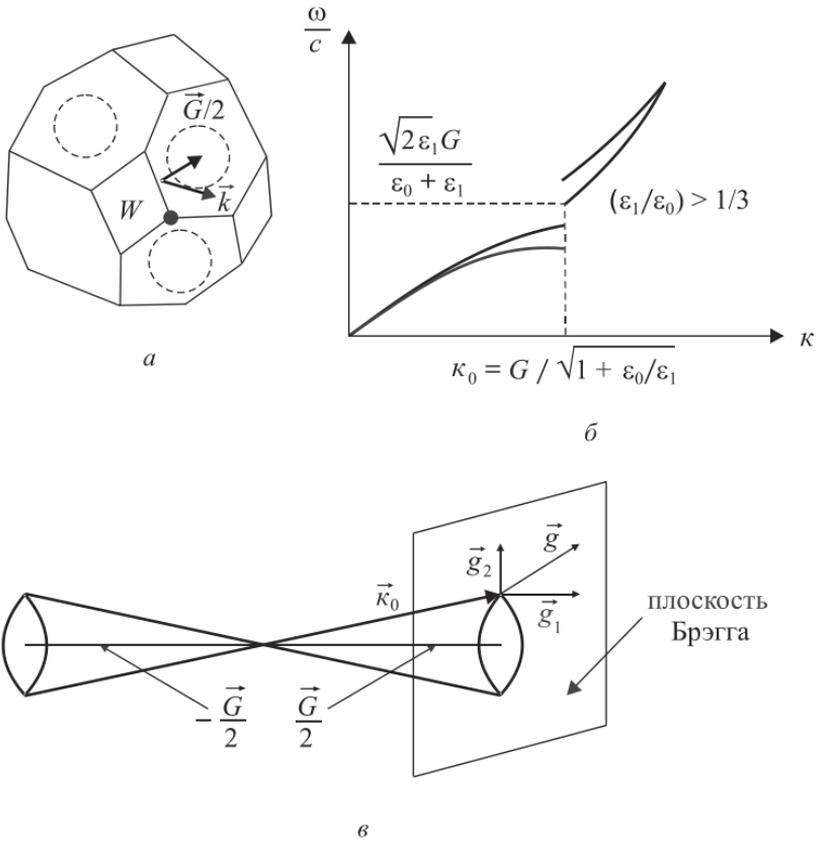


Рис. 8.3. Рассеяние фотонов на плоскости Брэгга: *a* — зона Бриллюэна для ГЦК-решетки. Точка W находится в вершине пересечения четырех- и шестиугольных граней зоны Бриллюэна; *б* — кривые дисперсионных законов; *в* — запрещенная зона поляризованного света с волновым вектором $\vec{k}_0 + \vec{q}$ с высоким диэлектрическим контрастом $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0}$ для ГЦК-решетки, где \vec{q} — малое отклонение \vec{k} от \vec{k}_0

Анализ семейств-ветвей дисперсионных кривых (8.2) показывает, что в центре плоскости Брэгга, т. е. при $\vec{k} = \vec{G}/2$, они совпадают, что свидетельствует о вырождении состояний фотонов, в то время как при $\vec{k} = \vec{G}/\sqrt{2}$ щель между нижней и верхней ветвями семейства исчезает.

Анализ показывает, что для коэффициентов разложения $U_{\bar{G}} = 1$, при $\left(1 - \frac{G^2}{2\kappa^2}\right) < 0$ условием вещественности дисперсионной функции $f_2(\kappa)$ при произвольных вещественных положительных диэлектрических постоянных $\varepsilon_0 > 0$, $\varepsilon_1 > 0$ является следующее ограничение на величину фотонного волнового числа κ :

$$\frac{G}{\sqrt{2}\sqrt{1 + \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1}}} < \kappa < \frac{G}{\sqrt{2}}.$$

При $\left(1 - \frac{G^2}{2\kappa^2}\right) > 0$ условие вещественности функции $f_2(\kappa)$ приводит к ограничению $\varepsilon_0 > \varepsilon_1$. Это относится к верхней кривой семейства $f_2(\kappa)$, которой соответствует знак минус в формуле (8.2). Обозначим эту функцию через $f_2^-(\kappa)$.

С другой стороны, условием экстремума функции $f_2^-(\kappa)$ является равенство $\kappa = \frac{G}{\sqrt{1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1}}}$ при $\left(1 - \frac{G^2}{2\kappa^2}\right) > 0$ и $\kappa = 0$ при $\left(1 - \frac{G^2}{2\kappa^2}\right) < 0$, но оно не отвечает требованию вещественности

функции $f_2^-(\kappa)$ при произвольных $\varepsilon_0 > 0$; $\varepsilon_1 > 0$. Оказывается, что состояние фотона с наименьшей частотой при $\kappa = G/2$ согласуется с требованием вещественности $f_2^-(\kappa)$ при одновременном условии $\sqrt{1 + \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1}} \geq 2$, т. е. $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} \leq \frac{1}{3}$.

При обратном отношении значения диэлектрического контраста, т. е. при $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} > \frac{1}{3}$, условию вещественности функции $f_2^-(\kappa)$ отвечает

значение $\kappa_0 = \frac{G}{(1 + \varepsilon_0/\varepsilon_1)^{1/2}}$, и для верхней ветви диспер-

сионного семейства (8.2) будем иметь

$$\begin{aligned} f_2^-(\kappa_0) &= \kappa_0 \left(\varepsilon_0 - \varepsilon_1 \left| 1 - \frac{G^2}{2\kappa_0^2} \right| \right)^{-1/2} = \\ &= \kappa_0 \left(\varepsilon_0 + \varepsilon_1 \left(1 - \frac{G^2}{2\kappa_0^2} \right) \right)^{-1/2} = \frac{(2\varepsilon_1)^{1/2} G}{\varepsilon_0 + \varepsilon_1} = \frac{\omega_U}{c}. \end{aligned}$$

Если рассмотреть экстремальную точку W на плоскости Брэгга (см. рис. 8.3, a), для которой волновое число $\kappa_0^2 = \frac{5}{12} G^2 < \frac{G^2}{2}$, то между верхней и нижней ветвями дисперсионных кривых щель не закрыта. В окрестности точки W при $U_{\bar{G}} = 1$ значение частоты нижней ветви функции $f_2^-(\kappa)$ этого семейства равно

$$\frac{\omega_W}{c} = \left(\frac{5}{12} \right)^{1/2} G \left(\varepsilon_0 + \varepsilon_1 \left| 1 - \frac{6}{5} \right| \right)^{-1/2} = \frac{\left(\frac{5}{12} \right)^{1/2} G}{\left(\varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1}{5} \right)^{1/2}}.$$

Учитывая условие вещественности функции $f_2^-(\kappa)$ при произвольных $\varepsilon_0 > 0$, $\varepsilon_1 > 0$, т. е. если $\left(1 - \frac{G^2}{2\kappa^2} \right) < 0$, при

$$\kappa = \kappa_0 = \frac{G}{(1 + \varepsilon_0/\varepsilon_1)^{1/2}} \text{ получим}$$

$$f_2^-(\kappa_0) = \frac{\omega_0}{c} = \kappa_0 \left[\varepsilon_0 - \varepsilon_1 \left| 1 - \frac{G^2}{2\kappa_0^2} \right| \right]^{-1/2} = \frac{\sqrt{2\varepsilon_1} G}{\varepsilon_0 + \varepsilon_1}.$$

Условие того, что частота ω_W лежит ниже частоты ω_0 , выража-

ется неравенством $\frac{\left(\frac{5}{12} \right)^{1/2} G}{\left(\varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1}{5} \right)^{1/2}} < \frac{\sqrt{2\varepsilon_1} G}{\varepsilon_0 + \varepsilon_1}$, которое приводит к огра-

ничению на значение диэлектрического контраста: $\varepsilon_1/\varepsilon_0 > 0,36$, отличное от первоначального ограничения $\varepsilon_1/\varepsilon_0 > 1/3$. Это более строгое ограничение следует учитывать, если нужно получить псевдозапрещенную зону в частотном спектре между верхней и нижней ветвями дисперсионного семейства кривых

$$\frac{\omega}{c} = \kappa \left(\varepsilon_0 \pm \varepsilon_1 \left| 1 - \frac{G^2}{2\kappa^2} \right| \right)^{-1/2}.$$

Введем в рассмотрение диэлектрическую постоянную частиц, составляющих ГЦК-подрешетку кристалла ε_a и диэлектрическую постоянную окружающего их фона ε_b . Тогда условие $\varepsilon_1/\varepsilon_0 > 0,36$ приведет к следующему ограничению диэлектрического контраста частица – фон: $\varepsilon_a/\varepsilon_b > 2,13$. Это требование, необходимое для существования заметной псевдозапрещенной зоны для плотности состояний фотонов в видимой части спектра, легко реализуется, например, в спектрах для TiO_2 , Ge, Si.

Дисперсионное соотношение для фотонов в окрестности псевдозапрещенной зоны можно выразить в долях малого отклонения \vec{q} волнового вектора \vec{k} от вектора \vec{k}_0 , находящегося на плоскости Брэгга, для которого справедливо соотношение $\kappa_0^2 = \frac{G^2}{(1 + \varepsilon_0/\varepsilon_1)}$ (см. рис. 8.3). Компонентами вектора \vec{q} вдоль главных осей вектора \vec{G} и вектора Брэгга \vec{g} , лежащего в плоскости Брэгга, являются \vec{q}_1 и \vec{q}_2 соответственно (см. рис. 8.3). Это дисперсионное соотношение для нижней ветви (см. формулу (8.2)) при условии $\varepsilon_1/\varepsilon_0 > 1/3$ есть

$$\frac{\omega^2}{c^2} = E_c + A_1 q_1^2 + A_2 q_2^2, \quad (8.3)$$

$$\text{где } E_c = \frac{2\kappa_0^2}{\varepsilon_0 + \varepsilon_1}; A_1 = \frac{2(\varepsilon_0^2 + \varepsilon_1^2)}{\varepsilon_1(\varepsilon_0^2 - \varepsilon_1^2)}; A_2 = \frac{2\left(3 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1}\right)}{(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)}.$$

Случайные возмущения $V(x)$ в значениях диэлектрической постоянной среды $\varepsilon(x)$ приводят к смешиванию всех вырожденных дисперсионных ветвей фотонов. Это происходит за счет беспо-

рядка в регулярной кристаллической структуре, вызываемого наличием точечных и линейных дефектов, границ зерен и т. п. Такие дефекты структуры приводят к дополнительному неконтролируемому рассеянию фотонов в среде, способствуя тем самым сглаживанию брэгговских резонансов и заполнению запретной зоны фотонными состояниями в видимой части спектра. При этом основные особенности распространения фотонов в виде дисперсионного соотношения (8.3) и ограничения фазового пространства их движения сохраняются и при наличии этих дефектов структуры.

Использование теории возмущений для описания флуктуационной части диэлектрической функции $V(x)$ приводит к смещению края запрещенной зоны E'_c таким образом, что $E'_c < E_c$.

Перемещение фотона вблизи края его зоны подвижности, характеризуемой некоторой частотой ω_* , можно описать коэффициентом диффузии [46, 47]:

$$D(L) = \frac{\bar{c}\ell}{3} \left(\frac{\ell}{L} + \frac{\ell}{\zeta_{\text{ког}}} \right),$$

где L — размер образца, в котором движется фотон; ℓ — средняя длина пробега упругорассеянного фотона; \bar{c} — скорость света, деленная на эффективный показатель преломления среды; $\zeta_{\text{ког}}$ — когерентная длина пробега фотона, прямо пропорциональная величине $|\omega - \omega_*|^{-1}$, где ω — частота фотона. Среднее время движения фотона через пластинку толщиной L определяется формулой

$\tau(L) = \frac{L^2}{D(L)}$. Очевидно, что в режиме движения, когда $\zeta_{\text{ког}} \gtrsim L$,

время движения фотона $\tau \sim L^3$ больше по сравнению с обычной диффузией, когда $\tau \sim L^2$.

Таким образом, заметная локализация движения фотонов может иметь место в пределах запрещенной зоны в разупорядоченных кристаллических решетках при наличии достаточного диэлектрического контраста. Материалы с такого рода свойствами представляют собой фотонный аналог аморфных полупроводников, в которых дефекты структуры приводят к ограничению когерентного рассеяния электронов.

8.3. Методы получения фотонных кристаллов и способы управления фотонами

Технологический прогресс во многом определяется возможностями создания новых материалов. Одним из наиболее важных материаловедческих направлений в современном оптическом приборостроении является получение 3D-фотонных кристаллов на основе периодических наноструктур, которые позволяют управлять поведением фотонов (потокм света) подобно тому, как это происходит с электронами в полупроводниковых материалах.

В последние годы разработаны технологические процессы получения активных фотонных кристаллов на основе правильных кубических упаковок наносфер SiO_2 -опаловых матриц, а также различных нанокомпозитов на их основе [48–52]. Одновременно создана технология формирования тонких слоев (5–100) опаловых матриц на разнообразных кристаллических подложках. С использованием электронной и оптической спектроскопии, магнитооптических и других методов изучалась реальная структура опаловых матриц с различными веществами, введенными в межсферические пустоты, в том числе полупроводниками (CdS , GaAs), металлами (Ag , Fe , Gd), люминофорами (ZnS) [53–56].

В настоящее время существует два пути производства фотонных кристаллов. Первый, условно называемый «сверху — вниз», основан на литографии и широко используется в микроэлектронике при производстве полупроводниковых интегральных схем. Таким путем получены металлические (вольфрамовые) фотонные кристаллы с очень широкой полной запрещенной зоной в диапазоне 8–20 мкм.

Другой путь — «снизу — вверх» — основан на спонтанной кристаллизации коллоидного раствора мелких частиц и называется самосборкой. Метод самосборки применяется главным образом для создания диэлектрических фотонных кристаллов. Например, на первом этапе из коллоидного раствора методом самосборки из полимерных или кварцевых (SiO_2) микросфер выращивается трехмерная периодическая структура, которая используется далее как матрица для изготовления периодической оптической среды с заданными параметрами. На следующих этапах пустоты матрицы заполняются материалом с высоким коэффициентом преломления, после чего микросферы удаляются с

помощью химического травления. Данные микросферы образуют плотноупакованные сферические частицы-гранулы.

К недостаткам этого метода относится малое разнообразие типов получаемых периодических структур — матриц. Кроме того, довольно трудно избавиться от случайных структурных дефектов, которые портят запрещенную зону [45]. Однако в последнее время указанные недостатки были преодолены сотрудниками фирмы IBM, которые вырастили крупные (порядка 1 см) и весьма совершенные фотонные кристаллы на поверхности кремния с отчетливой запрещенной зоной.

В работе [58] отмечена интересная и глубокая аналогия в свойствах фотонных кристаллов и естественного минерала — опала, который также состоит из плотно упакованных кварцевых сферических частиц, хотя и не обладает регулярной периодической структурой.

Поскольку в технологическом плане возникает проблема передачи и обработки информации с помощью фотонов подобно тому, как это делают электроны, то необходимо выявить *способы управления фотонами* в кристаллах. Фотоны не обладают электрическим зарядом, поэтому единственным способом контроля за их поведением и свойствами является наличие у них поляризаций, т. е. ориентаций их электромагнитного поля в пространстве.

С квантово-механической точки зрения понятие поляризации света связано с наличием у фотонов спина. Фотоны как частицы с нулевой массой покоя могут находиться в двух состояниях со значением проекций спина $\pm m\hbar$, направленного вдоль импульса фотона. Такие фотоны обладают круговой поляризацией: левой (квантовое число $m = +1$) или правой ($m = -1$). Эллиптически поляризованные фотоны находятся в состоянии, которое складывается из состояний с $m = \pm 1$. При линейной поляризации средняя проекция момента на направление импульса фотона равна нулю.

Таким образом, фотон является двухуровневой системой, описываемой квазиимпульсом $\frac{1}{2}\hbar$, направление которого в простран-

стве определяется полярным α и азимутальным β углами. Иными словами, множество состояний поляризации однозначно отображается на множество направлений в физическом пространстве, задаваемых углами (α, β) или, что эквивалентно, на множестве то-

чек, принадлежащих некоторой сфере, которую в оптике называют *сферой Пуанкаре*, а в квантовой физике — *сферой Блоха*.

Свободный фотон во внешнем магнитном поле. У свободного фотона состояния с квантовыми числами $m = +1$ и $m = -1$ имеют одинаковые энергии. Это так называемое *квантовомеханическое вырождение состояний*. Снять вырождение можно при помощи внешнего магнитного поля, направленного вдоль волнового вектора фотона в предположении, что фотон движется в среде с показателем преломления n .

Во внешнем магнитном поле фотоны с проекциями спина $m = \pm 1$ распространяются с разными скоростями v_{\pm} :

$$v_{\pm} = \frac{c}{n}(1 \pm Q).$$

В результате во внешнем магнитном поле имеет место двулучепреломление — *гиротропия* среды. Величина Q — это магнитооптический параметр; в немагнитных средах он пропорционален значению магнитного поля и равен $\sim 10^{-6}$ – 10^{-4} . В магнитных материалах параметр Q отличен от нуля даже в отсутствие поля и достигает величин порядка 10^{-3} – 10^{-1} .

Экспериментально при этом наблюдается эффект Фарадея, т. е. вращение плоскости поляризации линейно поляризованного света при его распространении в среде вдоль магнитного поля. Угол поворота плоскости поляризации — угол Фарадея θ_F равен

$$\theta_F = \frac{\omega}{c} nQL = \frac{2\pi L}{\lambda} Q,$$

где L — длина образца; $\lambda = \frac{c}{\omega n}$ — длина волны фотона в среде.

Фотон, ограниченный в направлениях своего распространения. Поведение такого фотона во внешнем магнитном поле существенно отличается от свободного. Прежде всего наличие геометрических рамок снимает вырождение состояний $m = \pm 1$ фотона.

Рассмотрим, например, одномерную физическую среду распространения света — *тонкую пленку*, состоящую из прозрачного материала с показателем преломления n . В этом случае квантовые состояния с числами $m = \pm 1$, которые характеризуют фотон, рас-

щепляются таким образом, что возникают две поляризованные моды ТЕ и ТМ — два различно поляризованных пучка фотонов, скорости распространения которых неодинаковы — v_{TE} и v_{TM} . В моде ТЕ электрическое поле фотона направлено перпендикулярно направлению движения фотона, в моде ТМ магнитное поле фотона направлено перпендикулярно направлению его импульса. Электромагнитное поле в подобной прозрачной тонкой пленке (волноводе) можно представить в виде суперпозиции двух близких ТЕ- и ТМ-мод.

Как и для свободного фотона, внешнее магнитное поле, направленное вдоль волновода, т. е. вдоль оси тонкой одномерной прозрачной пленки, вызывает переходы между модами. Например, если на «вход» этого волновода поступает ТЕ-мода, то из-за гиротропии, наведенной внешним магнитным полем, она постепенно, по мере распространения переходит в ТМ-моду, затем при дальнейшем движении в том же направлении преобразуется снова в ТЕ-моду и т. д. Таким образом реализуется эффект Фарадея в пленочном волноводе.

Эффективность преобразования зависит от коэффициента поглощения света и величины расщепления ТЕ- и ТМ-мод, т. е. разности фазовых скоростей распространения мод. Чем больше эта разность, тем меньше эффективность преобразования мод и тем меньшим будет результирующий угол вращения плоскости поляризации света.

Аналогичный механизм эффекта Фарадея — конверсия ТЕ- и ТМ-мод — реализуется в *двумерных фотонных кристаллах* [59]. Как и в случае одномерных волноводов (тонких пленках), чтобы достичь эффекта Фарадея, соответствующего максимальной эффективности управления светом, необходимо согласовать ТЕ- и ТМ-моды, т. е. сблизить их фазовые скорости.

Задачи

Задача 8.1. Найти временную зависимость концентраций электронов и дырок в полупроводнике при наличии трех рекомбинационных процессов:

1) нерадиационной рекомбинации на дефектах в глубине полупроводника или на его поверхности;

2) радиационной рекомбинации электрон–дырка в полупроводнике спонтанного типа;

3) радиационной трехчастичной рекомбинации Оже электрон–дырка с образованием заряженных ионов в теле полупроводника.

Концентрации электронов и дырок в полупроводнике считать одинаковыми в каждый момент времени t .

Решение. Кинетическое уравнение, описывающее одновременное протекание всех трех рекомбинационных процессов в полупроводнике при учете равенства концентраций $n(t) = p(t)$ плотности электронов и дырок, можно записать в виде

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \left(\frac{n(t)}{\tau} + Bn^2(t) + Cn^3(t) \right),$$

где τ — время жизни электронов и дырок из-за нерадиационной рекомбинации электрон–дырка на дефектах в полупроводнике; B — коэффициент спонтанной эмиссии излучения при электрон–дырочной рекомбинации в полупроводнике; C — коэффициент Оже трехчастичной электрон–дырочной рекомбинации с образованием заряженных ионов в полупроводнике.

Интегрирование данного выражения сводится к интегрированию функции

$$f(t) = \frac{1}{Cn^3(t) + Bn^2(t) + \frac{n(t)}{\tau}},$$

$f(t)dn(t) = - dt$, где $f(t)$ представим как

$$f(t) = \frac{1}{Cn^3(t) + Bn^2(t) + \frac{n(t)}{\tau}} = \left(\frac{A}{n(t)} + \frac{Dn(t) + E}{n^2(t) + \frac{B}{C}n(t) + \frac{1}{C\tau}} \right) \frac{1}{C}.$$

Метод неопределенных коэффициентов дает следующие результаты для входящих в данное уравнение величин A , D , E : $A = C\tau$; $D = -C\tau$; $E = -B\tau$.

После интегрирования получим равенство, в котором фигурирует искомая функция $n(t)$:

$$\ln n(t) - \ln \left[n^2(t) + \frac{B}{C} n(t) + \frac{1}{C\tau} \right] + \int \frac{n(t)dn(t)}{n^2(t) + \frac{B}{C} n(t) + \frac{1}{C\tau}} = -\frac{t}{\tau} + \ln F,$$

где $\ln F$ — произвольная константа.

При известных из эксперимента значениях: $B = 10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $C = 10^{-41} \text{ м}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau = 2 \cdot 10^{-6} \text{ с}$, найдем оценку для дискриминанта знаменателя в подынтегральном выражении:

$$\delta = \left(\frac{B}{C} \right)^2 - \frac{4}{C\tau} = 10^{50} \text{ м}^{-6} > 0.$$

В таком случае имеем для интеграла

$$\begin{aligned} \int \frac{n(t)dn(t)}{n^2(t) + \frac{B}{C} n(t) + \frac{1}{C\tau}} &= \\ &= \frac{1}{2} \ln \left[n^2(t) + \frac{B}{C} n(t) + \frac{1}{C\tau} \right] - \frac{B/C}{2\sqrt{\delta}} \ln \left| \frac{2n(t) + \frac{B}{C} - \sqrt{\delta}}{2n(t) + \frac{B}{C} + \sqrt{\delta}} \right|. \end{aligned}$$

При $\sqrt{\delta} \approx \frac{B}{C}$ имеем

$$\ln |n(t)| + \ln \left| n(t) + \frac{B}{C} \right| - \ln \left| n^2(t) + \frac{B}{C} n(t) + \frac{1}{C\tau} \right| = -\frac{2t}{\tau} + \ln C_0,$$

где $\ln C_0 = 2 \ln F$.

Потенцирование и введение новой константы $C_1 = C_0^{-1}$ дает выражение для изменения концентрации зарядов в произвольный момент времени

$$c\tau n(t) \left[n(t) + \frac{B}{c} \right] = \frac{1}{c_1 e^{2t/\tau} - 1}.$$

Данное выражение эквивалентно квадратному уравнению относительно $n(t)$:

$$n^2(t) + \frac{B}{C} n(t) - \frac{1}{C\tau[C_1 e^{2t/\tau} - 1]} = 0.$$

Решением этого квадратного уравнения является функция времени

$$n(t) = \frac{-\frac{B}{C} + \sqrt{\left(\frac{B}{C}\right)^2 + \frac{4}{C\tau(C_1 e^{2t/\tau} - 1)}}}{2} > 0.$$

Остающуюся неопределенной константу C_1 можно оценить, исходя из характерной для полупроводников (в момент времени $t = 0$) концентрации носителей зарядов $n(0) = 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Откуда из уравнения для константы C_1 получим значение $C_1 \approx 1,025$.

Используя приведенные выше значения параметров B , C и τ , имеем для $n(t)$ окончательную зависимость плотности электрических зарядов, учитывающую рекомбинационные процессы в полупроводниках:

$$n(t) \approx \frac{5 \cdot 10^{-21}}{1,025 e^{2t/\tau} - 1}.$$

Полученный результат свидетельствует о том, что концентрация носителей зарядов в полупроводниках падает во времени согласно экспоненциальному закону, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Глава 9

Некоторые аспекты фрактального описания макро- и наносостояний конденсированных сред

9.1. Модели наночастиц

Под *наноструктурой* обычно понимают атомный или молекулярный объект, в котором число атомов или молекул, находящихся на поверхности структуры, имеют один порядок с их числом внутри объема.

Определим условия, при которых это требование выполняется. С этой целью для определенности будем полагать, что исследуемую структуру определяет кубический тип кристаллической решетки, а именно простая кубическая система с постоянной решетки, равной a .

Иследуем разные формы структур: кубические, шаровидные, а также плоские наноструктуры (пленки) и структуры в форме длинных цилиндров (нити). В последних двух случаях «наномасштаб» имеет место либо в одном направлении, т. е. определяет толщину пленки, либо в двух, учитывая цилиндричность нити с диаметром $d > 0$.

Понятие наномасштаба, под которым в строгом смысле слова имеются в виду размеры $L \sim 10^{-9}$ м, на практике несколько расширено, поскольку к нему не всегда справедливо относят и ультрадисперстные структуры с размером вплоть до $L \leq 10^{-6}$ м.

Для уточнения пределов нанодиапазона рассчитаем *относительную долю атомов или молекул* α , принадлежащих поверхности S и объему V наночастицы ($\alpha = N_S/N$, где N_S — число атомов, находящихся на поверхности S ; N — полное число, $N = nV$; n — концентрация атомов или молекул).

Если наночастица имеет кубическую форму с объемом $V = L^3$, где L — ребро куба, то число атомов, находящихся на поверхности

$S = 6L^2$, определяется как $N_S = 6L^2 n^{2/3}$, где $n^{-2/3}$ — площадь, приходящаяся на один атом.

Заметим, что концентрация n обычно оценивается из соотношения $n = \rho N_A / M$, где ρ — плотность; M — молекулярная масса вещества, N_A — число Авогадро. Поэтому

$$\alpha = \frac{N_S}{N} = \frac{6L^2 n^{2/3}}{nL^3} = \frac{6n^{-1/3}}{L}.$$

Величина $n^{-1/3}$ — это среднее расстояние между атомами, которое в простой кубической структуре равно постоянной решетки a , т. е. $n^{-1/3} \approx a$.

Размер наночастицы находится из соотношения $L \approx Na$, где N — число атомов, которые можно «уложить» на любой стороне наночастицы. Поэтому

$$\alpha = \frac{6a}{Na} = \frac{6}{N}.$$

Полученное выражение, однако, верно, лишь когда $a \ll 1$, поскольку при его выводе неявно предполагалось, что эффективным объемом атомов V_S , лежащих на поверхности наночастицы, можно пренебречь по сравнению с объемом V самой частицы*. При уменьшении размера наночастицы $V_S \rightarrow V$, и тогда необходимо более точное рассмотрение.

Для атомов или молекул в виде жестких шаров и других простых геометрических форм наночастиц это может быть сделано прямым подсчетом числа атомов, находящихся на их поверхности, N_S (например, в монослое).

При этом число атомов в объеме наночастицы N_V определяется с учетом вычета той его части, которая приходится на поверхностный монослой (т. е. поверхность с «толщиной» $\sim a$ (где a — диаметр атома) не считается бесконечно тонкой в масштабе наночастицы, имеющей характерный размер $\sim L$).

* В некотором смысле эта ситуация аналогична той, которая возникает при переходе от идеального газа к реальному. В уравнении состояния реального газа, например уравнении Ван-дер-Ваальса, нужно учитывать поправку на эффективный объем молекул.

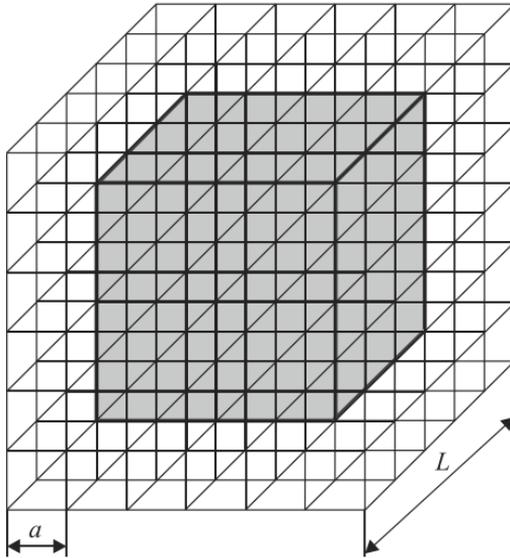


Рис. 9.1. Геометрическая схема наночастицы

Пусть наночастица является *кубической структурой*, напоминающей кубик Рубика (рис. 9.1). Тогда, если концентрация частиц равна n , их число на поверхности кубика составляет

$$N_S = 6L^2an - 12Lna^2 + 8na^3 = 6nL^2a \left(1 - \frac{2a}{L}\right) + 8na^3$$

или $N_S = N^3 - (N - 2)^3 = 6N^2 - 12N + 8$. Данный результат получен с учетом условия абсолютно плотной упаковки атомов, когда $a^3n = 1$.

Второе и третье слагаемые учитывают атомы, примыкающие к периметру граней кубика, учтенные в первом слагаемом дважды, а угловые атомы — трижды. Число атомов «внутри» наночастицы

$$N_V = n(L - 2a)^3 = nL^3 \left(1 - \frac{2a}{L}\right)^3.$$

Откуда

$$\alpha = \frac{N_S}{N_V} = \frac{a \left[6 \left(1 - \frac{2a}{L}\right) + 8 \left(\frac{a}{L}\right)^2 \right]}{L \left(1 - \frac{2a}{L}\right)^3}.$$

Поскольку число атомов на любой из сторон кубической наночастицы $N \approx L/a$, долю «поверхностных» атомов можно найти как

$$\alpha = \left[6 \left(1 - \frac{2}{N} \right) + 2 \left(\frac{2}{N} \right)^2 \right] / N \left(1 - \frac{2}{N} \right)^3.$$

При $N \gg 1$ слагаемыми порядка $2/N$, а тем более $(2/N)^2$ по сравнению с единицей в выражении для α можно пренебречь, и уравнение приобретает полученный ранее вид: $\alpha \approx 6/N$.

Если «кубик» сжать по одной из осей координат до «наноразмера» $d = L$, получится **плоская наночастица (пленка)**. Значение L при этом может быть произвольным. В этом случае будем иметь $N_S = 2L^2an$; $N_V = (d - 2a)L^2n$ и $\alpha = \frac{N_S}{N_V} = \frac{2a}{d[1 - (2a/d)]} = \frac{2}{N[1 - (2/N)]}$,

где $N = d/a$.

Перейдем теперь к **шаровидной наночастице** с диаметром L , образуемой атомами сферической формы с диаметром a . Число атомов в поверхностном шаровом слое наночастицы $N_S = \pi(L - 2a)^2an$, а в объеме $N_V = \frac{\pi}{6}(L - 2a)^3n$. Поэтому

$$\alpha = \frac{N_S}{N_V} = \frac{\pi n L^2 [1 - (2a/L)]^{2a}}{(\pi/6)n L^3 [1 - (2a/L)]^3} = \frac{6}{N[1 - (2/N)]}.$$

В заключение рассмотрим **нитевидные наноструктуры** в виде тонких цилиндров с характерным диаметром $d = L$, где L — длина наноструктуры (рис. 9.2).

Тогда число атомов в поверхностном монослое рассчитывается как $N_S = n\pi(d - 2a)La$, а в объеме — $N_V = n \frac{\pi(d - 2a)^2 L}{4}$.

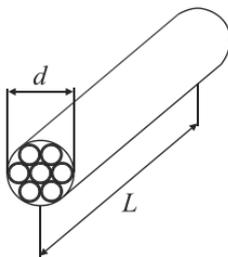


Рис. 9.2. Модель двумерной наночастицы

Их отношение равно

$$\alpha = \frac{N_S}{N_V} = \frac{4a}{d[1-(2a/d)]} = \frac{4}{N[1-(2/N)]}$$

Заметим, что в последних двух случаях концентрация частиц $n = \frac{N_S + N_V}{V}$ определена с точностью $2/N$.

Полученные данные сведем в таблицу с учетом слагаемых порядка $2/N$ (табл. 9.1).

Таблица 9.1

**Относительная доля атомов или молекул α
для различных типов наночастиц**

Формула для $\alpha = \frac{N_S}{N_V}$	Тип наночастицы			
	Кубическая	Шаровая	Нитевидная	Плоская
	6	6	4	2
	$\frac{6}{N\left(1-\frac{2}{N}\right)^2}$	$\frac{6}{N\left(1-\frac{2}{N}\right)}$	$\frac{4}{N\left(1-\frac{2}{N}\right)}$	$\frac{2}{N\left(1-\frac{2}{N}\right)}$

Для исследованных форм наночастиц на графике приведена зависимость $\alpha(N)$ (рис. 9.3).

Из этой зависимости следует, что для всех рассмотренных геометрических форм наночастиц величина α обратно пропорциональна их размеру $L \sim Na$ только в случае достаточно малых значений α , когда слагаемым $2/N$ можно пренебречь.

Если за верхнюю границу наночастицы условно принять размер, при котором $a \gtrsim 0,25$, а постоянную решетки считать равной $a = 50$ нм, то шаровым наночастицам будет соответствовать значение $N_{\max} \approx 25$, т. е. $L_{\max} \leq Na \approx 12,5$ нм с числом атомов $N \sim 8 \cdot 10^3$. При этом «толщина» плоских наноструктур (пленок) d не превышает значений $d_{\max} \approx N_{\max}a = 5$ нм, а нитевидных $d_{\max} \approx 20 \cdot 5 \cdot 10^{-10}$ м = 8 нм. Что же касается размеров площади нанопленки или длины нанотрубки, то они, как уже говорилось, произвольные.

Итак, проведенный анализ показал, что числа атомов или молекул на поверхности и в объеме мелких фракций вещества различных геометрических форм становятся сравнимыми лишь в нано-

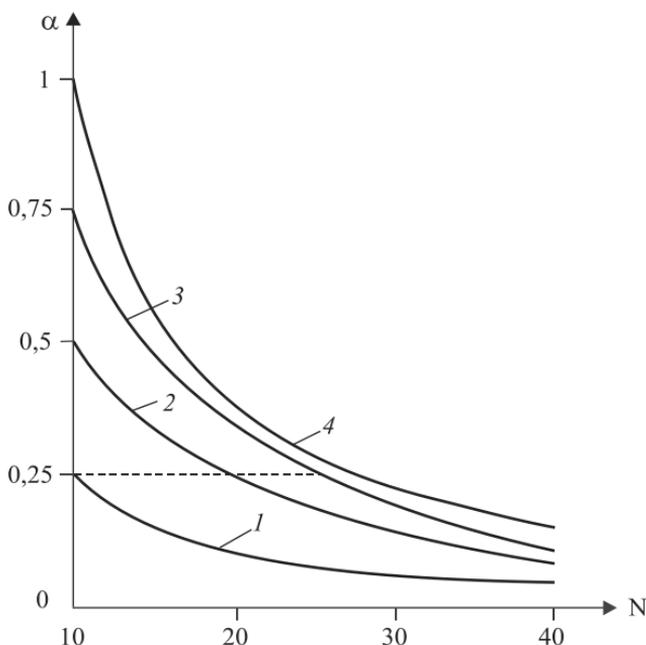


Рис. 9.3. Зависимости относительной доли поверхностных атомов α от числа атомов N для разных геометрических форм наночастиц: 1 — пленка; 2 — нить; 3 — шар; 4 — куб

масштабе. В то же время представление о поверхности и объеме, используемое для макроскопических сплошных тел, теряет в этом масштабе свой привычный смысл.

Действительно, для подсчета числа атомов, находящихся на поверхности частицы, нужно рассматривать эту поверхность в виде тонкого слоя, т. е. как некоторый объем. В то же время из выражения $\alpha = \alpha(N)$ следует, что при $N = 2$ «внутренний» объем частицы вообще исчезает. Иначе говоря, поверхность как бы переходит в объем и наоборот, изменяя привычные представления о топологии пространства. На самом деле образуется нечто среднее между тем и другим.

Характерная для евклидова пространства зависимость между объемом V и линейным размером тела L , когда $V \sim L^3$, нарушается и переходит в другую — $V \sim L^d$, где $d < 3$.

Величина d в математике называется *размерностью Хаусдорфа* и по большей части является дробным числом. Поэтому рассмот-

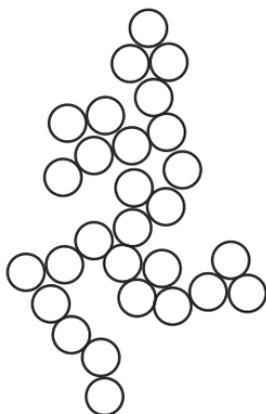


Рис. 9.4. Модель фрактальной наночастицы

ренные модели наночастиц в случае кубов, шаров и других тел, базирующиеся на геометрии Евклида, при сравнительно небольших значениях N весьма приближенны. В реальности они образуют структуры, типичный вид которых изображен на рис. 9.4. В такого рода структурах различия между «поверхностью» и «объемом» очень условны. Они имеют дробную размерность пространства — признак, характерный для *фракталов*.

9.2. Фрактальное представление теории Дебая для макро- и наноструктур

Традиционная теория теплоемкости Дебая с одним свободным параметром — характеристической температурой Θ_D — распространяется на фрактальные пространства с учетом еще двух содержащихся в ней «скрытых» параметров — размерности d_f фоновонного спектра и размерности d , определяющей геометрию каркаса исследуемой структуры. В классическом варианте дебаевской теории $d_f = d = 3$.

В общем случае эти параметры могут принимать произвольные значения, в том числе и дробные, что характерно для полимеров, коллоидных агрегатов, различных пористых и наноструктур, а также материалов сложного химического состава. Тем самым применение фрактального подхода позволяет существенно расширить класс материалов, теплоемкость которых описывается *континуальным приближением Дебая*.

Любой физический объект характеризуется определенной геометрической размерностью, которая в евклидовой геометрии принимает только целочисленные значения. Так, любая гладкая (дифференцируемая) кривая является одномерным, поверхность — двумерным, а объемная фигура — трехмерным объектом. Их пространственные размерности принимают целочисленные значения $d = 1, 2, 3$ соответственно.

Однако большинство природных объектов обладают неправильными, изломанными, так называемыми *фрактальными формами* (в математике такие формы описываются непрерывными, но недифференцируемыми функциями). К ним относятся контуры берегов озер, рек и морей, формы облаков, рельефы различных поверхностей, например поверхности Земли, структуры галактик и их скоплений и т. д.

В растительном мире изломанный и фрагментированный вид имеют формы деревьев, кустарников и других видов растительности. В биологии это не только внешние формы животных и насекомых, но и различные части их внутреннего строения, например кровеносные и дыхательные системы, структура тканей живой плоти и т. д. В целом, как писал основатель фрактальной геометрии Б. Мандельброт: «У геометрии природы фрактальное лицо» [60, 61]. Пространственная размерность фрактальных структур, как правило, дробная. Кроме того, они обладают свойством самоподобия, т. е. их части подобны целому, и выглядят одинаково вне зависимости от того, в каком масштабе ведется их рассмотрение.

Следует отметить, что в строгом смысле последнее условие выполняется лишь для математических фрактальных множеств, моделирующих те или иные природные объекты и явления.

К реальным фрактальным структурам более применимо условие масштабной инвариантности, справедливое и в смысле нелинейных преобразований, приводящих, например, к логистическому уравнению. Это уравнение используется для описания различных неустойчивых динамических систем: физических, биологических, экономических, социальных и др. Его притягивающие (аттракторы) и отталкивающие (репеллеры) множества явно тяготеют к фрактальности, которая выражается в форме ветвления «дерева» бифуркаций с коэффициентом подобия, определяемым числом Фейгенбаума [62].

Применительно к броуновскому движению, траектория которого фрактальна, понятие самоподобия также не является строгим. Поскольку это движение моделируется случайными множествами, его части не обязательно должны быть подобны целому. Достаточно того, что часть и уменьшенное в масштабе целое имеют одинаковую функцию распределения [60, 61].

Таким образом, многие физические объекты обладают фрактальной структурой. К ним относятся практически все материалы (за исключением монокристаллов), поскольку они так или иначе являются неупорядоченными. Внутреннее строение этих объектов описывают, пользуясь представлениями о процессах случайного роста: полимеризацией, агрегацией коллоидов и т. д.

Следовательно, такие случайные структуры, как полимеры, коллоидные агрегаты, перколяционные кластеры, а также грубые поверхности и пористые материалы, можно исследовать с помощью фрактальной геометрии [63, 65].

9.3. Теплоемкость фрактальных макро- и микроструктур

Рассмотрим модельные фрактальные структуры типа коллоидных агрегатов, процедура образования которых состоит в следующем (рис. 9.5).

Пусть имеется частица (атом, молекула) радиуса R и к ней по углам шестиугольника присоединены еще 6 таких же частиц. Получившийся блок «размножается» подсоединением к своим крайним периферийным атомам. Нетрудно убедиться, что в n -м поколении агрегат содержит 7^n частиц и имеет радиус $3^n R$.

Для определения фрактальной размерности образовавшейся структуры существуют различные методы. Наиболее простой, так называемый физический, основан на определении массы или числа частиц, из которых состоит объект.

Очевидно, что если масса какого-либо объекта длиной L равна $m_L(L)$, то для измененной в ε раз длины будем иметь $m_L(\varepsilon L) = \varepsilon m_L(L)$. Для квадратов и кубов со стороной L соответственно получим $m_S(\varepsilon L) = \varepsilon^2 m_S(L)$ и $m_V(\varepsilon L) = \varepsilon^3 m_V(L)$.

Показатель степени во всех случаях соответствует геометрической размерности объекта, поэтому для фрактальных структур можно принять, что $m_L(\varepsilon L) = \varepsilon^d m_L(L)$.

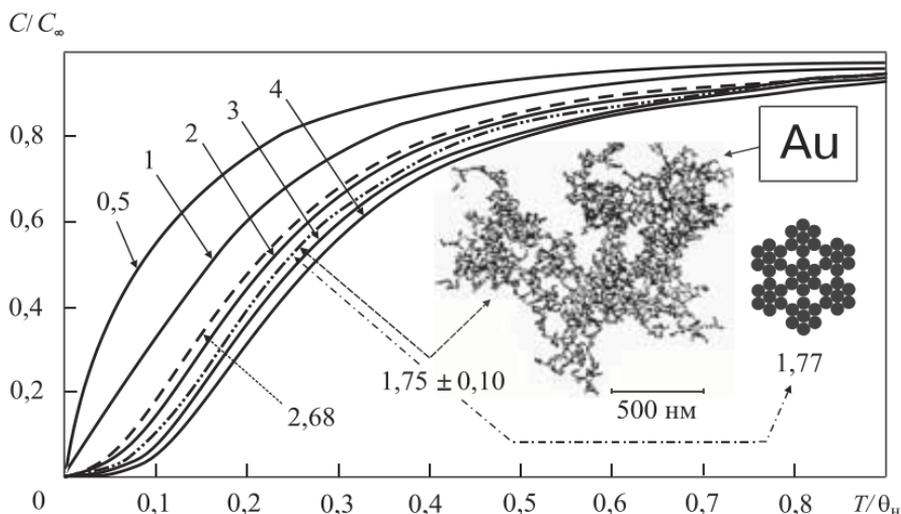


Рис. 9.5. Зависимость теплоемкости от температуры для структур с различной топологической и фрактальной размерностью (соответствующие значения обозначены цифрами перед указателями). Штриховая кривая с обозначением $1,75 \pm 0,10$ и указателем на микрофотографию — фрактальный кластер золота, полученный при восстановлении NaAuCl_4 нитратом натрия в присутствии раствора пиридина [68]. Слившаяся с штрихпунктирной кривая — теплоемкость модельного кластера с $d = d_f = 1,77$. Величина C_∞ — классическая теплоемкость по Дюлонгу и Пти

Таким образом, если измерить массы двух подобных геометрических объектов с размерами L_1 и L_2 , то $m(L_1) = \varepsilon^d m(L_2)$, и размерность структуры после операции логарифмирования находится из соотношения

$$d = \ln[m(L_1)/m(L_2)] / \ln(L_1/L_2),$$

где $L_1/L_2 = \varepsilon$. Отсюда следует, что для агрегата, изображенного на рис. 9.5, размерность равна $d = \ln 7 / \ln 3 \approx 1,77$. Если этот агрегат, начиная с поколения $n = 1$, дважды поворачивать вокруг вертикальной оси на угол $\Theta = \pi/3$, то образуется «объемная» фрактальная структура с размерностью $d = \ln 19 / \ln 3 \approx 2,68$.

Чтобы определить решеточную теплоемкость подобных структур, необходимо распространить закон Дебая на произвольную дробную размерность прямого и обратного пространства. Для

этой цели нужно определить функциональный вид плотности фононного спектра. Поскольку обычное соотношение евклидовой геометрии для альтернативной оценки линейной протяженности, когда $L \sim S^{1/2} \sim V^{1/3}$, в данном случае не подходит, примем, что фрактальная мера $M \sim L^{d_f}$, а показатель d_f может быть дробным.

Решим задачу в дебаевском приближении, при котором имеет место линейный дисперсионный закон $\omega = vk$ (ω — частота; $v = \text{const}$ — скорость звука; k — волновое число). Кроме того, в этом приближении в k -пространстве волновых векторов вместо зоны Бриллюэна рассматривается сфера эквивалентного объема [66, 67]. Если фрактальная структура состоит из N частиц ($N = N\mu$, где N — число молекул; μ — число атомов в молекуле), их плотность в единице меры равна $n = N/L^d$, а число колебательных мод и плотность состояний в единице меры определяются как

$$n = B\omega^{d_f}, \quad g(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = B d_f \omega^{d_f - 1}. \quad (9.1)$$

Отметим, что для определения внутренней энергии исследуемого объекта и его теплоемкости нет необходимости раскрывать структуру коэффициента B , в которую обычно входят скорости распространения продольных и поперечных звуковых волн, число поляризаций, топологические признаки окружающего пространства и т. п. Поскольку независимо от значения d_f число степеней свободы атомов в единице меры равно $3n$, для плотности состояний можно записать

$$3n = \int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega, \quad g(\omega) = \frac{3n d_f \omega^{d_f - 1}}{\omega_{\max}^{d_f}}, \quad (9.2)$$

где ω_{\max} — усредненное по продольным и поперечным колебаниям максимальное значение частоты.

В континуальных моделях структура фононного спектра отличается от реально существующей в материалах, но эквивалентна ей по суммарному вкладу в теплоемкость. В этом смысле представление в виде формул (9.1), (9.2) является более общим по сравнению, например, с теорией Эйнштейна, где спектр заменяется одной частотой, или классическим вариантом теории Дебая с размерностью $d_f = 3$.

На рис. 9.6 в условных единицах $(3n/\omega_{\max} - 1)$ изображены варианты распределения $g(\omega/\omega_{\max})$ для различных значений показателя размерности фоновонного спектра d_f , а также эйнштейновские (E) спектры для $d_f = 0,5$ и $d_f = 3$ и характерный спектр, полученный по борна-кармановской схеме (Б-К).

Данные рисунка свидетельствуют о возможности расширения применимости континуального приближения по сравнению с теорией Дебая (пунктирная линия D на рис. 9.6).

Следуя обычному способу получения выражения для внутренней энергии U кристалла в случае $d_f = 3$ [66, 67] (см. гл. 5), с учетом выражения (9.2) (d_f — произвольная величина) будем иметь:

$$\begin{aligned}
 U &= U_a + \frac{3d_f n}{\omega_{\max}^{d_f}} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega^{d_f}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega = \\
 &= U_0 + \frac{3d_f n k_B T^{d_f+1}}{(\Theta_H)^{d_f}} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^{d_f}}{e^x - 1} dx,
 \end{aligned} \tag{9.3}$$

$$\text{где } U_0 = \frac{3d_f n \hbar\omega_{\max}}{2(d_f + 1)}; \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}; \quad x_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B T} = \frac{\Theta_H}{T}, \tag{9.4}$$

U_0 — нулевая энергия; Θ_H — характеристическая температура.

Для теплоемкости соответственно получим

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3d_f n k_B \left(\frac{T}{\Theta_H} \right)^{d_f} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^{d_f+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \tag{9.5}$$

При низких температурах ($T \rightarrow 0$) выражение (9.5) принимает вид

$$C = 3d_f n k_B \left(\frac{T}{\Theta_H} \right)^{d_f} D_{d_f} (x_{\max} \rightarrow \infty),$$

где интегралы

$$D_{d_f} = \int_0^{\infty} \frac{x^{d_f+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

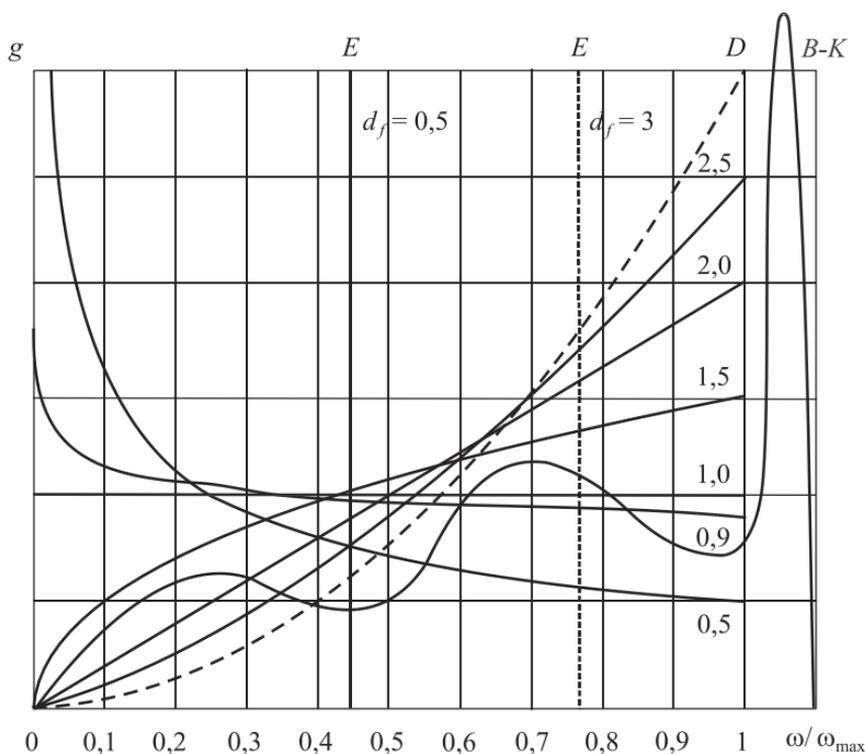


Рис. 9.6. Структурный вид плотности фононных спектров g для различных фрактальных размерностей d_f (кривая $B-K$ — приближение Борна-Кармана)

при различных d_f являются постоянными числами, например $D_3 = 4\pi^4/15 = 25,97$; $D_{2,5} = 13,106$; $D_{1,5} = 4,458$ и т. д.

Таким образом, в общем случае теплоемкость не обязательно следует дебаевскому закону $C \sim T^3$ (см. гл. 5) даже при $T \rightarrow 0$.

Выражения (9.3–9.5) переходят в известные формулы для расчета внутренней энергии и теплоемкости кристаллических образцов не только для значений показателя размерности $d = d_f = 3$ (закон Дебая), но и в линейном ($d = d_f = 1$) и плоском ($d = d_f = 2$) случае, а при $T \gg \Theta_H$ — в закон Дюлонга и Пти. Соответствующие температурные зависимости для различных значений d_f приведены на рис. 9.5, в том числе для модельного и реально выращенного в растворе фрактального кластера Au [68], если для оценок принять, что значения d и d_f в каждой из этих структур совпадают.

9.4. Теплоемкость фрактальных наноструктур

Известно, что при переходе к наномасштабу при одном и том же химическом составе вещества наблюдается изменение практически всех его физико-химических свойств. Это происходит всякий раз, когда размер образца сравнивается или становится меньше некоторого характерного масштаба проявления квантовых свойств, связанных, например, с размером доменов в ферромагнетиках, длиной когерентности куперовских пар в сверхпроводниках, размером экситона Ванье–Мотта в полупроводниках и т. д.

При рассмотрении тепловых свойств границей влияния служит лимитируемая размером нанообъекта L_N длина волны $\lambda_{\max} \sim L_N$, «обрезающая» длинноволновую часть функции $g(\omega)$. Изменяется также спектральная размерность образца d_f , влияющая на его физико-химические характеристики. С точки зрения евклидовой геометрии это влияние обычно связывают с атомами, находящимися на поверхности нанообъекта. В макрообразцах оно пренебрежимо мало.

В макро- и даже микромасштабах соответствующие длины волны фононного спектра фактически не влияют на тепловые характеристики твердых тел. В длинноволновых колебаниях практически нет энергии, поэтому можно пользоваться моделью бесконечного по спектру длин волн кристалла [69].

Плотность же фононного спектра в наноструктурах, в отличие от выражения (9.2), имеет вид

$$g(\omega) = \frac{3\pi d_f \omega^{d_f - 1}}{\omega_{\max}^{d_f} - \omega_{\min}^{d_f}},$$

где ω_{\min} — частота, соответствующая максимальной длине волны λ_{\max} .

В связи с влиянием размера нанообъекта на нижнюю границу его фононного спектра наименьшей частоте колебаний ω_{\min} целесообразно поставить в соответствие температуру $\Theta_N = \hbar\omega_{\min}/k_B$ независимо от того, является объект фрактальным или нет [70].

Таким образом, у нанобъекта, по сравнению с бесконечным по спектру длин волн кристаллом, теплоемкость зависит от двух характерных температур — Θ_H и Θ_N (последняя соответствует наибольшей длине волны колебаний $\lambda_{\max} = 2\pi v/\omega_{\min}$).

Для внутренней энергии фрактальной наноструктуры, учитывая выражение (9.3), получим

$$U = U_0 + \frac{3d_f nk_B T}{\left(\frac{\Theta_H}{T}\right)^{d_f} - \left(\frac{\Theta_N}{T}\right)^{d_f}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{d_f}}{e^x - 1} dx, \quad (9.6)$$

а для теплоемкости

$$C = \frac{3d_f nk_B}{\left(\frac{\Theta_H}{T}\right)^{d_f} - \left(\frac{\Theta_N}{T}\right)^{d_f}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{d_f+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (9.7)$$

где $x_{\min} = \Theta_N/T$. При $x_{\min} = 0$ выражения (9.6) и (9.7) переходят в (9.3) и (9.5) соответственно.

У одинаковых по химическому составу материалов с различной пространственной размерностью фононного спектра (или имеющих наноразмеры) параметры кристаллической решетки и температуры Θ_N могут различаться. Изменения их значений (если они известны) легко учитываются в полученных формулах для внутренней энергии и теплоемкости (9.6), (9.7), поскольку входят в них параметрически. Однако в континуальных моделях не берется в расчет дисперсия скорости звука. Поэтому частота ω_{\max} является осредненной величиной, не связанной однозначно с параметрами решетки, а ω_{\min} — соответственно с размером наночастицы.

При исследовании теплоемкости нанобъектов часто используют подход, основанный на евклидовых представлениях о геометрической форме этих структур. Например, частица считается сферической или прямоугольной, что не всегда достаточно обосновано. Теплоемкость определяется суперпозицией выражений типа (9.5) с целочисленными размерностями d_f и разными весовыми коэффициентами [71].

С точки зрения евклидовой геометрии уменьшение размера ведет к относительному увеличению доли атомов, находящихся на поверхности частиц и их вклада в теплоемкость. Но соответствующую перестройку фононного спектра при переходе к наномасштабу можно представить и как процесс изменения фрактальной размерности d_f (см. рис. 9.6), поскольку во многих неупорядоченных материалах в некотором диапазоне температур либо в наномасштабе наблюдается избыточная, по сравнению с дебаевской, плотность низкочастотных колебательных состояний. При этом теплоемкость способна увеличиваться, особенно при низких температурах ($T \ll \Theta_H$), что отмечено в работе [71].

Таким образом, при переходе к наномасштабу возникают факторы, ведущие как к уменьшению, так и к увеличению значения решеточной теплоемкости, причем второй фактор, как правило, преобладает.

На рис. 9.7 представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплоемкости наночастиц палладия, полученные путем конденсации паров, и массивного образца Pd, приведенные в работе [71], а также их сравнение с предлагаемой теоретической моделью (9.6), (9.7).

Учет влияния электронной части теплоемкости $C_e \sim \gamma T$ на общее измеряемое значение C в этих экспериментах не вызывал затруднений, поскольку коэффициент γ был одинаковым и для наночастиц Pd, и для массивных образцов [71]. Как и следовало ожидать, при сравнении расчетных и экспериментальных данных для массивного образца палладия значения параметров Θ_N и d_f , изначально предполагаемых неизвестными, в процессе расчета оказались равными величинам $\Theta_N = 0$ и $d_f = 3$. Фиксация нижнего предела интегрирования в (9.7) последовательностью значений формально соответствует процессу «дробления» исходного образца. Результаты расчетов по этой процедуре, представленные на рис. 9.7, свидетельствуют о том, что параметры d_f и Θ_H массивного образца начинают меняться при $\Theta_N \leq 10$ К. Этой температуре и табличному значению скорости звука в Pd соответствует нанобъект с размером $D_m = \lambda_{\max}/2 = \pi \hbar v / (k_B \Theta_N) = 5$ нм.

Таким образом, по совокупности значений Θ_N , d_f и Θ_H , определяемых с помощью соотношения (9.7), и экспериментальной зависимости $C(T)$ можно судить о различных свойствах нанобъектов,

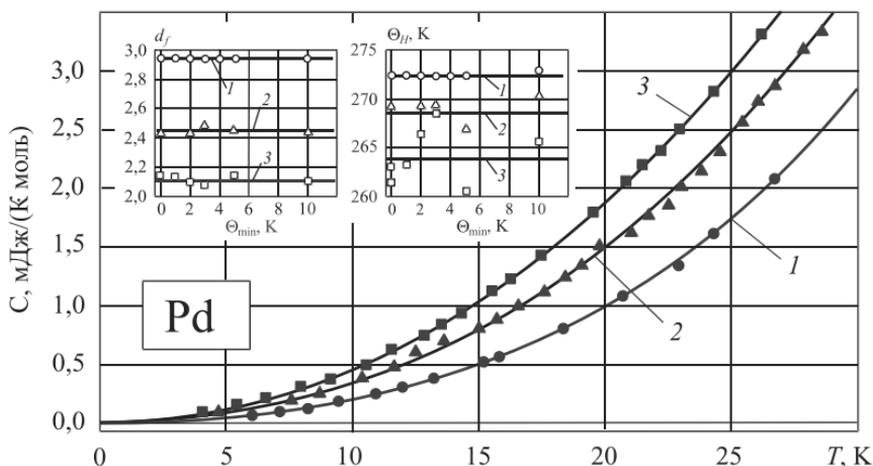


Рис. 9.7. Решеточная теплоемкость различных образцов палладия: массивного (кривая 1): $d_f = 3,0$; $\Theta_H = 272$ К; $\Theta_N = 0$ К; и наночастиц диаметром $D_1 = 6,6$ нм (кривая 2): $d_f = 2,45$; $\Theta_H = 268$ К; $\Theta_N \approx 5$ К; диаметром $D_2 = 3,0$ нм (кривая 3): $d_f = 2,1$; $\Theta_H = 263$ К; $\Theta_N = 10$ К. Сплошные линии — теоретический расчет. На вставках демонстрируется характерная «чувствительность» параметров Θ_H и d_f к изменению температуры Θ_N . Значки на кривых — экспериментальные значения параметров

получаемых из одного и того же вещества, но различающихся технологиями приготовления (см. рис. 9.7).

Для установления соответствия экспериментальных значений $C(T)$ теоретическим используют нелинейный метод наименьших квадратов [72] с оптимизацией параметров Θ_H , Θ_N и d_f , задаваемых в начале расчета в некоторой степени произвольно. Наилучшее соответствие вычисления теоретических выражений (9.5), (9.7) и экспериментальных результатов достигается при минимизации квадратичного функционала

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[C_i(\text{exp}) - C(\Theta_H, d_f, \Theta_N, T_i)]^2}{\sigma_i^2}, \quad (9.8)$$

где $C_i(\text{exp})$ — значения экспериментально определенной зависимости теплоемкости в i -й температурной точке наблюдения T_i ; σ_i — дисперсия экспериментальной погрешности в i -й точке, устанавливаемая по имеющимся надежным экспериментальным данным либо

назначаемая в долях $C_i(\text{exp})$ из условий соответствия выражения (9.8) статистическому критерию χ^2 [72]. Характеристическая температура в соотношениях (9.5), (9.7) является аналогом температуры Дебая в трехмерном континууме $d = d_f = 3$.

Известно, что величины Θ_D , определяемые по измерениям теплоемкости и вычислением из упругих постоянных кристаллической решетки, различаются для разных материалов. Совпадение наблюдается лишь при $T \rightarrow 0$ ($\Theta_D = \Theta_0$). Но еще Дебаем было замечено [73], что лучшее соответствие эксперименту в широком интервале температур дают значения Θ_D , вычисляемые из констант упругости не при $T \rightarrow 0$, а при более высоких температурах, когда $\Theta_D < \Theta_0$. Характеристические температуры Θ_H , определяемые в данной работе по критерию минимума [формула (9.8)], в широком интервале температур ($T \ll \Theta_H$; $T \geq \Theta_H$) также удовлетворяют условию $\Theta_H < \Theta_{H_0}$, т. е. ниже своих значений при $T \rightarrow 0$.

Заметим, что в рассматриваемой континуальной модели показатель d_f , если он не задан заранее, как в модели Дебая ($d_f = 3$), формально является свободным параметром и определяется в результате расчета с различной степенью точности, зависящей от качества эксперимента, с которым сравнивается модель, либо непосредственно по известной структуре фононного спектра.

Из выражения (9.2) для $g(\omega)$ следует, что показатель d_f связан с направленностью сил взаимодействия между атомами или молекулами, а также с допускаемым размерностью каркаса вкладом в теплоемкость тех или иных участков фононного спектра.

Что же касается температуры Θ_H , то ее значение характеризует в большей степени силу связей между атомами, составляющими структуру. По мнению авторов работы [73], по зависимости $\Theta_H = \Theta_H(T)$ можно делать выводы о характере взаимодействия структурных элементов решетки, ее упругих постоянных, а также об истинном спектре решетки. То же самое можно сказать и о зависимости $d_f = d_f(T)$, получаемой приравниванием расчетных (выражение (9.5)) и экспериментальных значений $C(T)$ при различных температурах T . Тем самым в рассматриваемой «фрактальной» модели (формула (9.5)) параметры d_f и Θ_H дополняют друг друга, представляя различные аспекты температурного «дыхания» фононного спектра.

9.5. Решеточная теплоемкость конденсированных сред с фрактальным фононным спектром

Обратимся к исследованию конденсированных сред с достаточно произвольной размерностью фононного спектра d_f . Известно, что формула Дебая, соответствующая значению в выражении (9.5), хорошо передает зависимость $C(T)$ для тел с простыми кристаллическими решетками, спектр колебаний которых достаточно равномерно распределен в трехмерном континууме. Но, как отмечено в [60, 69], она совершенно не применима к структурам «слоистого» или «цепочечного» типа, когда взаимодействие внутри каждого атомного слоя или атомной цепочки за счет направленных ковалентных или ионно-ковалентных связей значительно превышает взаимодействие за счет ненаправленных ионных или металлических связей между различными атомными слоями или цепочками. Тем самым пространственные размерности самого образца и принадлежащего ему фононного спектра могут различаться.

Рассмотрим, например, образец графита, который по направленности силовых связей, определяющих взаимодействие атомов, имеет слоистую структуру, что заметно, в частности, по следу, оставляемому графитовым карандашом на бумаге. Фактически такой образец напоминает колоду игральные карты, легко проскальзывающих друг относительно друга.

Если считать, что взаимодействие между слоями полностью отсутствует, то структуру фононного спектра такого образца можно моделировать выражением (9.5) для отдельных плоских слоев.

Однако реально между слоями есть некоторое взаимодействие, которое необходимо учитывать. Учет этого взаимодействия интерпретируют как перестройку фононного спектра с изменением фрактальной размерности d_f , что полностью подтверждается результатами расчетов и их сопоставлением с экспериментальными данными (рис. 9.8).

Действительно, при низких температурах ($T \ll \Theta_H$) возбуждены в основном длинноволновые колебания, распространяющиеся по всему объему образца, и при этом выполняется неравенство $d_f > 2$. При повышении температуры все большую роль начинают играть колебания, возбуждаемые внутри слоев плоской решетки графита. Но как показывает реальная структура фононного спектра графита [73], представленная на рис. 9.8, даже при относительно высоких

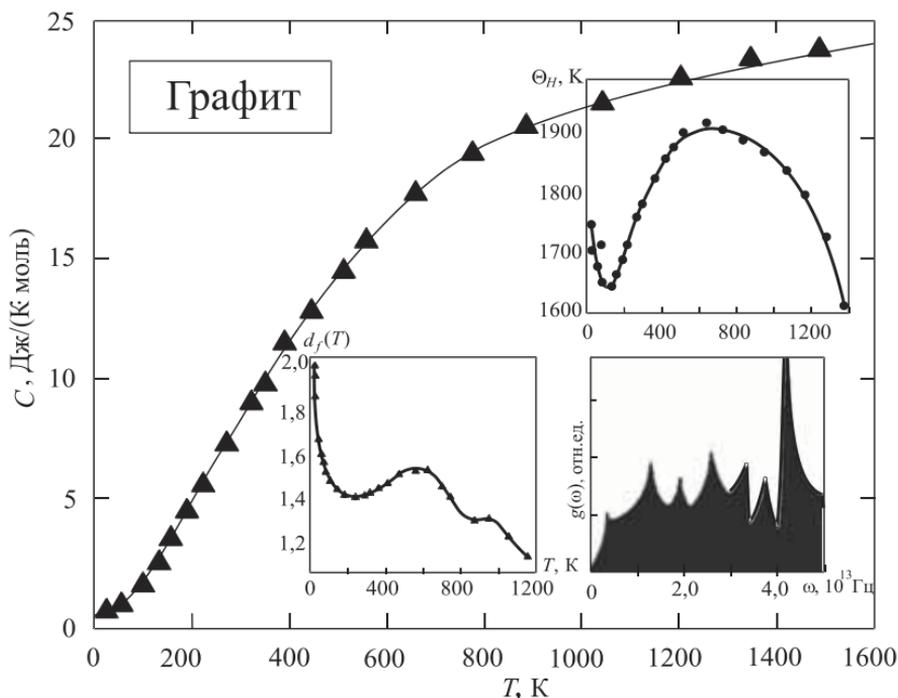


Рис. 9.8. Температурная зависимость теплоемкости природного графита: ▲ и ● — экспериментальные точки [73]; сплошная линия — расчет по формуле (9.5) ($\Theta_H = 1900$ К, $d_f = 1,5$ — средние значения по интервалу изменения T). На вставках — температурные зависимости размерности d_f , характеристической температуры Θ_H и фоновый спектр графита

температурах его высокочастотная часть ($\nu \geq 4,5 \cdot 10^{13}$ Гц, где $\omega = 2\pi\nu$) не является преобладающей, и осредненная по всему температурному интервалу размерность спектра равна значению $d_f = 1,5$.

К цепочечным образованиям относят полимероподобные структуры, в том числе силикатные стекла и ряд других материалов [74]. Эффективная фрактальная размерность фоновых спектров подобных структур отвечает соотношению $d_f \geq 1$.

На рис. 9.9 приведены результаты сравнения экспериментальных значений (на графике не показаны в силу точного совпадения с теоретическими зависимостями) теплоемкости различных химических соединений [74], а также сурьмы, селена и алмаза [73] с расчетной моделью (9.5) в температурном диапазоне вплоть до

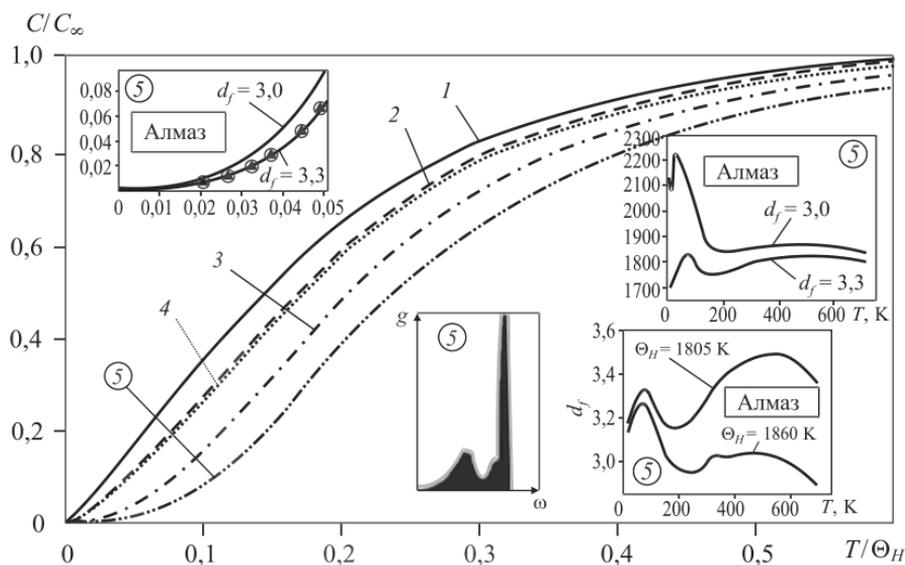


Рис. 9.9. Температурные зависимости теплоемкости различных веществ и средние по интервалу T/Θ_H значения параметров Θ_H и d_f : 1 — SiO_2 (кварцевое стекло): $\Theta_H = 1\,490$ К, $d_f = 1,05$; 2 — CdSnAs_2 : $\Theta_H = 360$ К, $d_f = 1,3$; 3 — Sb : $\Theta_H = 218$ К, $d_f = 2,0$; 4 — Se : $\Theta_H = 310$ К, $d_f = 1,3$; 5 — C (алмаз): $\Theta_H = 1\,805$ К, $d_f = 3,3$. В правом нижнем углу представлен спектр алмаза [73, 74]

границ влияния ангармоничности колебаний, свидетельствующие об универсальности возможности ее применения. При этом обработка экспериментальных данных теплоемкости алмаза [73] по классической дебаевской модели $d_f = 3$ и по фрактальной модели (9.5) без этого ограничения показала, что по критерию χ^2 лучшее соответствие эксперименту в температурном интервале $10 \leq T \leq 700$ К наблюдается при $d_f = 3,3$. По-видимому, это связано с наличием аномального пика в фоновом спектре алмаза на границе зоны Бриллюэна (см. вставку на рис. 9.9).

На рис. 9.10 представлены результаты измерений теплоемкости белого олова, демонстрирующие неприменимость дебаевского приближения (кривая 3).

Известно, что эквивалентная этому приближению температура Дебая меняется в полтора раза на интервале температур ~ 10 К.

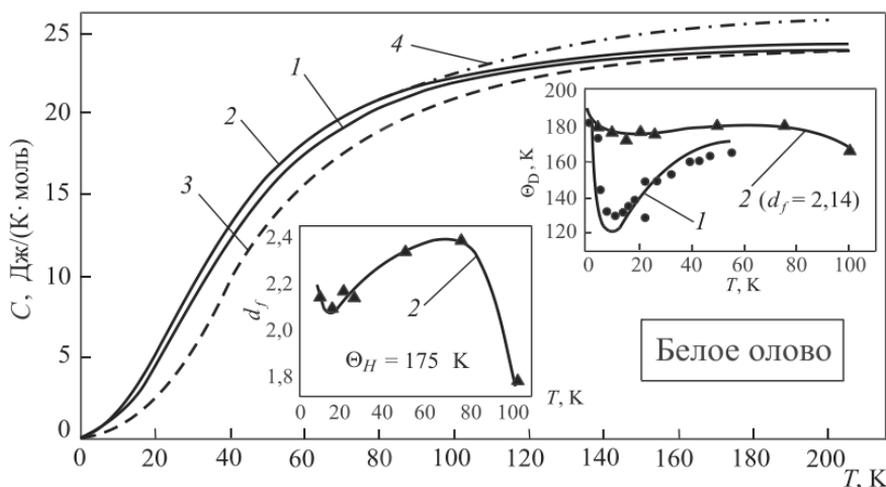


Рис. 9.10. Температурные зависимости теплоемкости $C(T)$ для белого олова: 1 — расчетные данные по динамической модели [75]; 2 — расчетные данные по фрактальной модели [формула (9.5)]; 3 — дебаевское приближение при $\Theta_D = 200 \text{ К}$; 4 — модель с учетом ангармонизма колебаний. Символы \bullet и \blacktriangle — экспериментальные точки [75]

Для описания температурной зависимости теплоемкости решетки белого олова была разработана достаточно сложная динамическая модель [75] в рамках борн-кармановской схемы. В результате получена по этой модели функция $g(\omega)$, и рассчитанная по ней зависимость $C(T)$ практически совпала с экспериментальной вплоть до границ влияния ангармоничности колебаний решетки. Как видно из представленных на рис. 9.10 данных, результаты, выведенные по существенно более простой фрактальной модели [формулы (9.5) [76] и см. далее (9.9)], по крайней мере, не хуже полученных в работе [75]. Это обусловлено главным образом тем, что характеристическая температура Θ_H в области $T = \Theta_H$ изменяется существенно меньше, чем дебаевская Θ_D (см. вставку на рис. 9.9).

Исследуем поведение решеточной теплоемкости вне интервала $1 \leq d_f \leq 3$. В работе [77] отмечено, что для рыхлых фрактальных структур выполняется соотношение $d_f < 1$, а многомерные пространства с $d_f > 3$ рассматривались при расчетах фрактальных свойств материалов на перколяционных сетках [78]. Поэтому

определим область возможных температурных значений решеточной теплоемкости в интервале размерностей $0 \leq d_f \leq \infty$.

Из рис. 9.6 видно, что при $d_f > 1$ по мере увеличения фрактальной размерности все большую роль играет частота ω_{\max} и ее «ближайшее окружение». Уже по теории Дебая ($d_f = 3$) вклад в теплоемкость низкочастотной части фононного спектра несуществен по причине малости содержащейся в ней энергии и практического отсутствия этой части в дебаевском спектре. Наоборот, при $d_f < 1$ и ее уменьшении роль низкочастотной части спектра возрастает.

Насыщенность фононного спектра низкочастотными колебаниями характерна для ряда «нетрадиционных» материалов, например реакционноспособных полимеров (ионообменников и сорбентов [79]), белков, биоструктур типа ДНК [80] и др. Так, в белках при температурах ≈ 200 К интенсивно возбуждаются низкочастотные, так называемые конформационные колебания, что при исследованиях методом гамма-резонансной спектроскопии приводит к резкому (аномальному) падению вероятности эффекта Мёссбауэра [81]. В связи с этим рассмотрим основные особенности поведения фононного спектра при значениях $d_f \ll 1$ и $d_f \gg 1$.

Влияние размерности d_f на характерную (среднюю) частоту $\langle \omega \rangle$ фононного спектра можно определить из выражения

$$\langle \omega \rangle = \frac{1}{3N} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \omega g(\omega) d\omega = \frac{d_f}{d_f + 1} \omega_{\max} \frac{1 - (\Theta_N / \Theta_H)^{d_f + 1}}{1 - (\Theta_N / \Theta_H)^{d_f}}, \quad (9.9)$$

где $\Theta_N = \frac{\hbar \omega_{\min}}{k_B}$ — температура, связанная со степенью «обрезания» фононного спектра снизу.

На рис. 9.11 показано изменение относительной величины $\langle \omega \rangle / \omega_{\max}$ в зависимости от $\lg d_f$ при различных значениях Θ_N / Θ_H . Видно, что при больших размерностях $d_f \gg 1$ степень обрезания фононного спектра несущественна, а при малых $d_f \leq 0,1$ — наоборот, определяет значение $\langle \omega \rangle / \omega_{\max}$, которое становится постоянной величиной, зависящей от параметра Θ_N / Θ_H . Эта особенность свидетельствует о том, что в области $d_f \ll 1$, за исключением наномасштаба ($\Theta_N / \Theta_H \sim 1$), отношение $\hbar \langle \omega \rangle / kT \ll 1$. Поэтому даже при низких температурах ($T / \Theta_H \ll 1$) теплоемкость $C(T)$ следует классическому закону.

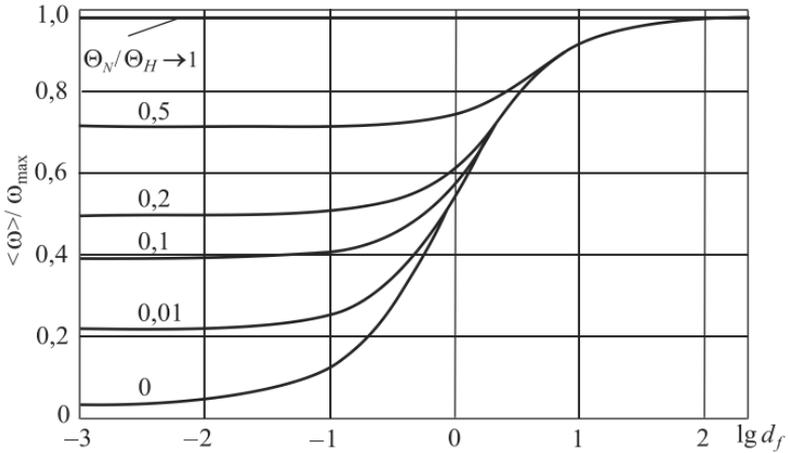


Рис. 9.11. Влияние степени обрезания Θ_N/Θ_H и размерности d_f на среднюю частоту фононного спектра

Температурная зависимость решеточной теплоемкости при фрактальном представлении фононного спектра для массивного тела ($\Theta_N \rightarrow 0$) в расчете на один атом определяется как

$$C(T) = 3d_f k_B \left(\frac{T}{\Theta_H} \right)^{d_f} \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^{d_f+1}}{(e^x - 1)^2} dx,$$

где $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$. Для различных d_f она показана на рис. 9.12, где величина C_∞ соответствует классической теплоемкости. Видно, что с одной стороны, область возможных значений $C(T)$ ограничена кривой, отвечающей предельному значению $d_f \rightarrow \infty$ (в численных расчетах это значение достигается при $d_f \sim 50$), с другой (при $d_f \rightarrow 0$) — осью ординат и прямой, задаваемой законом Дюлонга и Пти.

Таким образом, при $d_f > 1$ классический предел, определяемый отношением $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$, выполняется, если $T \rightarrow \infty$, а при $d_f < 1$, если $\omega \rightarrow 0$.

Таким образом, при $d_f > 1$ классический предел, определяемый отношением $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$, выполняется, если $T \rightarrow \infty$, а при $d_f < 1$, если $\omega \rightarrow 0$.

Площадь, выделенная штриховкой на рис. 9.12, для каждого фиксированного значения d_f представляет нулевую энергию

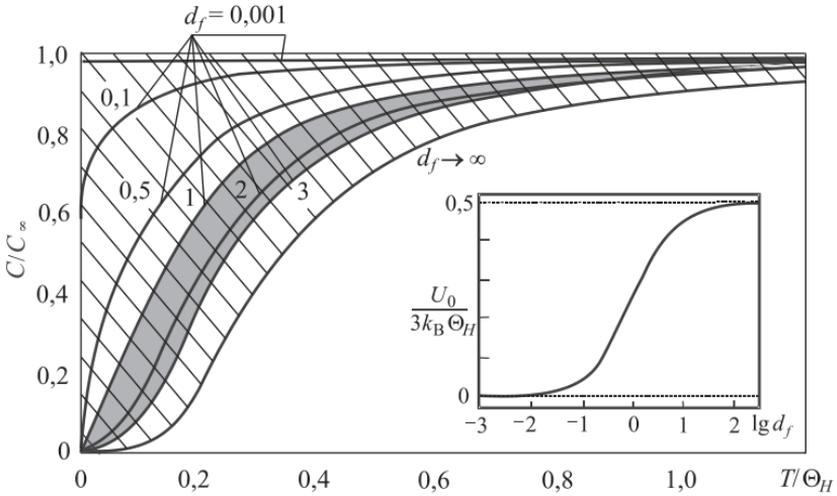


Рис. 9.12. Область возможных значений решеточной теплоемкости конденсированных сред. На вставке показана зависимость нормированной нулевой энергии от $\lg d_f$. Заливкой выделены области топологических размерностей

$U_0 = \frac{3}{2} \frac{d_f}{d_f + 1} k_B \Theta_H$. При $d_f \rightarrow 0$ значение $U_0 \rightarrow 0$. Для $d_f = 3$ (закон

Дебая) нулевая энергия равна $U_0 = \frac{9}{8} k_B \Theta_H$, а при $d_f \rightarrow \infty$ значение

$U_0 = \frac{3}{2} k_B \Theta_H$, т. е. при $T = \Theta_H$, составляет половину классической

энергии, определяемой законом Дюлонга и Пти. По-видимому, доступная область температурных значений $C(T)$, отмеченная штриховкой на рис. 9.12, соответствует всем возможным устойчивым и неустойчивым состояниям веществ, теплофизические свойства которых описываются гармоническим приближением континуальной среды [82].

9.6. Роль ангармонизма решеточных колебаний в макро- и наноструктурах

При исследовании решеточной теплоемкости конденсированных сред ангармонизм колебаний обычно проявляется при высоких температурах ($T \geq \Theta_H$, где Θ_H — характеристическая температура

Эйнштейна Θ_E или Дебая Θ_D) и учитывается в виде поправки к закону Дюлонга и Пти в виде [83, 84]:

$$C(T) = 3R \left(1 + \frac{4\gamma T}{\Theta_E} \right), \quad (9.10)$$

где R — мольная постоянная; γ — коэффициент ангармоничности тепловых колебаний решетки, являющийся обычно малой величиной ($\gamma \ll 1$).

Выражение (9.10) получается из расчетов статистической суммы $Z = \sum_{p=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_p/k_B T}$ состояний ангармонического осциллятора с энергией p -уровня:

$$\varepsilon_p = \hbar\omega \left[\left(p + \frac{1}{2} \right) - \gamma \left(p + \frac{1}{2} \right)^2 \right].$$

При выводе соотношения (9.10) предполагается малость величины $\gamma \left(p + \frac{1}{2} \right)$, т. е. возбуждение небольшого числа энергетических уровней, когда состояние твердого тела далеко от точки фазового перехода. При этом частота ω фактически имеет смысл частоты Эйнштейна ω_E . Поскольку при низких температурах ($T \ll \Theta_E$) влияние ангармонизма колебаний незначительно, а в области $T \geq \Theta_E$ теплоемкость, определяемая в гармоническом приближении, асимптотически стремится к значению $C = 3R$, в выражении (9.10) вместо величины $3R$ можно приближенно использовать дебаевскую зависимость температурного изменения теплоемкости $C(T)$ или ее обобщение. При этом в высокотемпературной области Θ_E в слагаемом, учитывающем ангармонизм, следует заменить на характеристическую температуру Θ_H , в связи с чем определение постоянной ангармонизма γ также видоизменится.

Известно, что для совпадения расчетных данных по теплоемкости между моделями Эйнштейна и Дебая необходимо установить критерий соответствия между температурами Θ_E и Θ_D [85]. Для обобщенной модели в области высоких температур ($T \geq \Theta_H$)

для этой цели следует взять средний квадрат частоты фононного спектра $\langle \omega^2 \rangle = \frac{1}{3} \int \omega^2 g(\omega) d\omega$, где $g(\omega)$ — функция из выражения

(9.2). В результате получим условие сращивания с эйнштейновской моделью: $\Theta_E = \left[\frac{d_f}{d_f + 2} \right]^{1/2} \Theta_H$.

Используя это условие применительно к температурной зависимости теплоемкости $C(T)$, с учетом ангармоничности колебаний получим [86]:

$$C(T) = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = 3d_f R \left(\frac{T}{\Theta_H} \right)^{d_f} \times \quad (9.11)$$

$$\times \left\{ \left[1 + 2\gamma \left(\frac{d_f + 2}{d_f} \right)^{1/2} \frac{T}{\Theta_H} \int_0^{x_m} \frac{x^{d_f+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx + 2\gamma \left(\frac{d_f + 2}{d_f} \right)^{1/2} \frac{T}{\Theta_H} \int_0^{x_m} \frac{x^{d_f} dx}{e^x - 1} \right] \right\}.$$

Выражение (9.11) переходит в дебаевское приближение, когда $d_f = 3$.

Экспериментальные исследования наноматериалов и массивных образцов того же химического состава свидетельствуют о том, что теплоемкость в наноструктурах, как правило, выше, и значение $C = 3R$, соответствующее закону Дюлонга и Пти, превышает при более низких температурах. Поскольку этот эффект невозможно объяснить в рамках гармонического приближения, при котором $C_{\max} = 3R$, влияние ангармонизма приобретает важное значение.

Методом, предложенным в разделе 9.4 [см. формулу (9.8)], было проведено сравнение данных по теплоемкости, получаемых из расчетов по выражению (9.11) с экспериментальными данными, приведенными в работе [87]. Наблюдается минимальное рассогласование данных. На рис. 9.13 представлены результаты этих расчетов, свидетельствующие о значительном влиянии ангармонизма на теплоемкость некоторых наноструктур, например палладия, для которого коэффициент γ может на порядок превышать свое

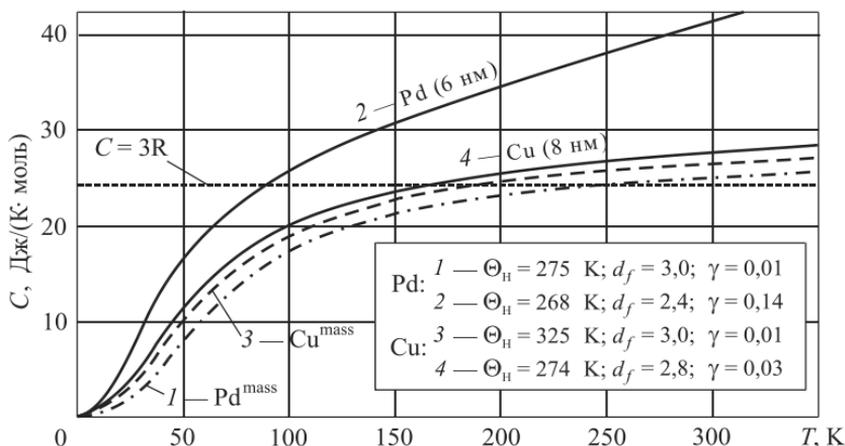


Рис. 9.13. Расчетные результаты по учету ангармонизма в наноматериалах — Pd (6 нм) и Cu (8 нм), и в массивных образцах — Pd^{mass} и Cu^{mass}

значение в массивном образце. Этот факт свидетельствует о значительном уменьшении числа колебательных уравнений ($p \sim 5-6$) в потенциальной яме взаимодействующих атомов наноструктуры по сравнению с массивными образцами ($p \sim 30$).

Заключение

Изложенный в девяти главах материал, по замыслу авторов, был призван решить три основные задачи.

Первая — дать классификацию тел в конденсированном состоянии в соответствии с существующими представлениями об их свойствах с позиций классической и квантовой теорий. Задача решалась на базе данных современной кристаллографии для различных моделей физических взаимодействий между структурными элементами конкретных материалов. На передний план выдвигался статистический подход изучения свойств твердых тел и их классификаций по определенным физическим и геометрическим (структурным) признакам. Это оправдывает себя при рассмотрении свойств больших коллективов тождественных структурных элементов и реализуется в виде двух форм — классической и квантовой статистик.

Вторая задача состояла в том, чтобы сформировать представление о взаимодействии излучения с веществом в конденсированном состоянии, в частности с фотонными кристаллами. Приведена классификация этих нанообъектов и изложены основы теории одного из важнейших свойств фотонных кристаллов — локализации излучения в ограниченном пространстве (объеме кристалла).

Наконец, третья задача заключалась в демонстрации различий физических свойств материалов, тождественных по своему химическому составу, но находящихся в макро- и наносостояниях. Такие различия объективно существуют, о чем свидетельствует огромное количество экспериментальных данных. Они были показаны на примере исследований тепловых свойств, рассмотренных в главе 9 и 5 при решении физических задач, связанных с наночастицами.

Авторы выражают уверенность, что изложенные в настоящей книге сведения, касающиеся химии и физики конденсированного состояния, послужат дальнейшему развитию науки о материалах с прогнозированием свойств, а также разработке технологий их получения сначала в лабораторных, а потом и в производственных условиях.

Литература

1. *Маттиас Б.* Тонкие поликристаллические и аморфные плёнки. Физика и применение / Б. Маттиас, Д. Эммин, Л. Казмерски. М.: Мир, 1983. 304 с.
2. *Поут Дж.* Тонкие пленки: Взаимная диффузия и реакции / Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер. М.: Мир, 1982. 576 с.
3. *Саркисов П. Д.* Математическое моделирование кристаллизации одно- и двухкомпонентных металлических расплавов / П. Д. Саркисов, Ю. А. Байков, В. П. Мешалкин // Теоретические основы химической технологии. 2007. Т. 41, № 6. С. 595–601.
4. *Саркисов П. Д.* Физико-теоретические методы анализа структуры кристаллических материалов, связанные с флуктуациями концентраций частиц, диффракционными явлениями и когерентным рассеянием электромагнитных излучений / П. Д. Саркисов, Ю. А. Байков, В. П. Мешалкин // Теоретические основы химической технологии. 2007. Т. 41, № 3. С. 243–248.
5. *Саркисов П. Д.* Метод самосогласованного поля в приближении Хартри двухэлектронных систем для различных электронных конфигураций / П. Д. Саркисов, Ю. А. Байков, В. П. Мешалкин // Докл. РАН. 2008. Т. 423, № 3. 331 с.
6. *Епифанов Г. И.* Физика твердого тела / Г. И. Епифанов. СПб.: Лань, 2009. 288 с.
7. *Саркисов П. Д.* Математическое моделирование кристаллизации одно- и двухкомпонентных металлических расплавов / П. Д. Саркисов, Ю. А. Байков, В. П. Мешалкин. М.: Физматлит, 2003. 384 с.
8. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела / Дж. Займан. М.: Мир, 1966. 416 с.
9. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. М.: Наука, 1978. 792 с.

10. *Жданов Г. С.* Лекции по физике твердого тела / Г. С. Жданов, А. Г. Хунджуа. М.: Изд-во МГУ, 1988. 229 с.
11. *Киттель Ч.* Механика / Ч. Киттель, У. Найт, М. Рудерман. СПб.: Лань, 2009. 480 с.
12. *Фриш С. Э.* Курс общей физики: в 3 т. / С. Э. Фриш, А. В. Тиморева. СПб.: Лань, 2008. Т. 1. 463 с.
13. Квантовая механика, физика твердого тела, физика атомного ядра // Сб. научн. трудов. Новосибирск.: Изд-во НГУ, 2001. 36 с.
14. *Верещагин И. К.* Физика твердого тела / И. К. Верещагин, С. М. Кокин, В. А. Никитенко. М.: Высшая школа, 2001. 236 с.
15. *Ландау Л. Д.* Теоретическая физика: в 10 т. Т. 9. Статистическая физика. Теория конденсированного состояния / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. М.: Физматлит, 2002. 493 с.
16. *Егорушкин В. Е.* Электроны и ионы в неупорядоченных сплавах / В. Е. Егорушкин, Е. В. Сивушкин. Новосибирск.: Наука, 1989. 270 с.
17. Тепловые процессы и метастабильные состояния: Сб. науч. тр. / Отв. ред. А. М. Каверин. Свердловск.: УРО РАН СССР, 1990. 143 с.
18. *Саркисов П. Д.* Современные проблемы общей и неорганической химии: Сб. науч. тр. / П. Д. Саркисов, Ю. А. Байков, В. П. Мешалкин. М.: ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, 2004. 375 с.
19. *Стердж М. Д.* Экситоны / М. Д. Стердж, Дж. Л. Бирман, Э. С. Котелес. М.: Наука, 1985. 616 с.
20. *Ландау Л. Д.* Механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. М.: Физматлит, 2001. 222с.
21. *Савицкий Е. М.* Сверхпроводимость сплавов благородных металлов / Е. М. Савицкий, Ю. В. Ефимов, К. Рауб, Х. Кхан. М.: Metallургия, 1985. 229 с.
22. *Хейнс В.* Теория псевдопотенциала / В. Хейнс., М. Коэн, Д. Уэйр. М.: Мир, 1973. 257 с.
23. *Шёнберг Д.* Сверхпроводимость: Пер с англ. / Д. Шёнберг. М.: ИЛ, 1955. 358 с.
24. *Халм Дж.* Металловедение и технология сверхпроводящих материалов / Дж. Халм, Б. Т. Матиас, М. Н. Вильсон. М.: Metallургия, 1987. 559 с.
25. *Бардин Дж.* Новое в изучении сверхпроводимости / Дж. Бардин, Дж. Шриффер. М.: Физматлит, 1962. 171 с.
26. Сверхпроводящие материалы: Сб. науч. тр. М.: Наука, 1983. 140 с.

27. Матухин В. Л. Физика твердого тела / В. Л. Матухин, В. Л. Ермаков. СПб.: Лань, 2009. 224 с.
28. Глускин И. З. Сверхпроводниковые токоограничивающие устройства и индуктивные накопители энергии для электроэнергетических систем / И. З. Глускин. М.: Энергоатомиздат, 2002. 373 с.
29. Металловедение цветных металлов и сплавов: Сб. науч. тр. М.: Металлургия, 1989. 118 с.
30. Макаров Е. Ф. Физика для химико-технологических специальностей / Е.Ф. Макаров, Р. П. Озеров. М.: Научный мир, 2002, 446 с.
31. Матвеев А. Н. Электричество и магнетизм / А. Н. Матвеев. СПб.: Лань, 2009. 464 с.
32. Антипов Б. Л. Материалы электронной техники / Б. Л. Антипов, В. С. Сорокин, В. А. Терехов. СПб.: Лань, 2008. 208 с.
33. Ландау Л. Д. Теория поля / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. М.: Физматлит, 2001. 530 с.
34. Ландау Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. М.: Физматлит, 2001. 651 с.
35. Маттис Д. Теория магнетизма: Пер. с англ. / Д. Маттис. М.: Мир, 1967. 545 с.
36. *Yablonovich E.* Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 2059–2062.
37. *John S.* Strong localization of photons in certain disordered dielectric // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 2486–2489.
38. *Joannopoulos J. D.* Photonic Crystals: Molding of Flow of Light / J. D. Joannopoulos, R. D. Mead, J. D. Winn / Princeton Univ. Press, 1995. 123 p.
39. *Bush K., John S.* Photonic band gap formation in certain self-organizing systems // *Phys. Rev.* 1998. E58. N3. P. 163–170.
40. Парселл Э. Электричество и магнетизм / Э. Парселл. СПб.: Лань, 2009. 416 с.
41. *Kuga Y., Ishimaru A. J.* Retroreflectance from a dense distribution of spherical particles // *Opt. Soc. Am.* 1984. V. A1. P. 831–835.
42. *Albada van M. P., Lagendijk A.* Observation of weak localization of light in a random medium // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 2692.
43. *Wolf E., Maret G.* Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 2696.
44. *Etemad S., Thompson R., Andrejco I.* Weak localization of photons: universal fluctuation and ensemble averaging // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. P. 575–578.

45. *Звездин А.К.* Квантовая механика плененных фотонов // Природа. 2004. № 10. С. 12–22.
46. *Abrahams E., Anderson P. W., Licciardello et al.* Scaling theory of localization: absence of quantum diffusion in two dimensions // Phys. Rev. Lett. 1979. V.42. P. 673.
47. *John S.* Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 2169.
48. *Астрова Е. В., Боровинская Т. Н., Толмачёв В. А. и др.* Технология получения рисунка в макропористом кремнии и получение полос двумерных фотонных кристаллов с вертикальными стенками // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. Вып. 9. С. 1125–1128.
49. *Hua Su, Huaiwu Zhang, Xiaoli Tang et al.* Effects of nanocrystalline ferrite particles on densification and magnetic properties of the NiCuZn ferrites // Matter. Sci. 2007. V. 42. P. 2849–2853.
50. *Stancu A., Spinu L., O'Connor C. J.* Micromagnetic analysis of the transverse susceptibility of particulate systems // J. Magn. Matter. 2002. Pt. 2. P. 242–245.
51. *Spinu L., Srikanth H., Carpenter E. E. et al.* Dynamic radio-frequency transverse susceptibility in magnetic nanoparticle systems // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 9. P. 5490–5492.
52. *Sievenpiper D. F., Yablonovitch E.* 3D metallo-dielectric photonic crystals with strong capacitive coupling between metallic islands // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 13. P. 2829–2832.
53. *Zakhidov A. A., Baughman R. H., Khayrullin I. I. et al.* Three-dimensional periodic conductive nanostructures: network versus cermet topologies for metallic PBG // Synthetic Metals. 2001. V. 116. P. 419–426.
54. *Eradat N., Huang J. D., Vardeny V. Z. et al.* Optical studies of metal-infiltrated opal photonic crystals // Synthetic Metals. 2001. V. 116. P. 501–504.
55. *Velev O. D., Kaler E. W.* New type of metallic photonic bandgap material // Advances of Materials. 2000. V. 12. № 6. P. 531–534.
56. *Luo C., Johnson S. G., Joannopoulos J. D.* Negative refraction without negative index in metallic photonic crystals // Optics Express. 2003. V. 11. № 7. P. 746–754.
57. *Vlasov Y., Xiang-Zheng Bo., Strum J. C. et al.* On-chip natural // Nature. 2001. V. 414. P. 289–293.

58. *Petrov E. P., Bogomolov V. N., Kolosba I.I. et al.* Spontaneous emission of organic molecules in a photonic crystal // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 81. P. 77–80.
59. *Звездин А. К.* Магнитооптические свойства фотонных кристаллов // *Краткие сообщения по физике. ФИАН.* 2002. Т. 13. С. 37–50.
60. *Мандельброт Б.* Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. М.: Изд-во ИКИ, 2002. 654 с.
61. *Федер Е.* Фракталы / Е. Федер. М.: Мир, 1991. 250 с.
62. *Жигулёв В. Н.* Динамика неустойчивостей / В. Н. Жигулёв. М.: Изд-во МФТИ, 1996. 344 с.
63. *Олемской А. И., Флат А. Я.* Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды // *Успехи физических наук.* 1993. Т. 163. № 12. С. 1–50.
64. *Якубов Т. С.* О теплоемкости твердых тел // *Докл. АН СССР.* 1990. Т. 310. № 3. С. 145–149.
65. *Alexander S., Laermans C., Orbach R et al.* Fraction Cross-Linked Polymers, glasses and irradiated quartz // *Phys. Rev.* 1983. V. 28. P. 4615.
66. *Петров Ю. В.* Введение в физику твердого тела / Ю. В. Петров. М.: Изд-во МФТИ. 1999. 196 с.
67. *Ципенюк Ю. М.* Квантовая микро- и макрофизика / Ю. М. Ципенюк. М.: Физматкнига, 2006. 640 с.
68. *Weitz D. A., Hung J. S.* Self-Similar Structures and the Kinetics of Aggregation of Gold Colloids II // *J. Aggregation Gelation.* Ed. by F. Family, D. P. Landau. North-Holland, Amsterdam, 1984. P. 19–28.
69. *Савельев И. В.* Курс общей физики / И. В. Савельев. СПб.: Лань, 2008. 1248 с.
70. *Кузнецов В. М.* Концепции мироздания в современной физике / В. М. Кузнецов. М.: Академкнига, 2006. 144 с.
71. *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. М.: Физматлит, 2005. 219 с.
72. *Живописцев А. Ф.* Регрессивный анализ в экспериментальной физике / А. Ф. Живописцев, В. А. Иванов. М.: Изд-во МГУ, 1995. 15 с.
73. *Вундерлих Б.* Теплоемкость линейных полимеров / Б. Вундерлих, Г. Бауэр. М.: Мир, 1972. 104 с.
74. *Тарасов В. В.* Проблемы физики стекла / В. В. Тарасов. М.: Стройиздат, 1979. 256 с.

75. Бровман Е. Г., Каган Ю. М. О фононном спектре решетки белого олова // Физика твердого тела. 1960. Т. 8. № 5. С. 1402.
76. Кузнецов В. М., Хромов В. И. Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоемкости макро- и наноструктур // Журнал теоретической физики. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 11–16.
77. Уэбман И. Упругое поведение фрактальных структур // Фракталы в физике: Сб. статей. М.: Мир, 1988. 488 с.
78. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю. Ю. Тарасевич. М.: УРСС, 2002. 112 с.
79. Плачинда А. С., Ласкорин Б. Н., Поблинков Д. Б. и др. // Докл. АН СССР, 1985. Т. 280. № 4. С. 938–941.
80. Рубин А. Б. Биофизика: В 2-х т. / А. Б. Рубин, М.: Кн. дом «Университет», 1999. Т. 1. 448 с.
81. Суздалев И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздалев. М.: Комкнига, 2005. 289 с.
82. Кузнецов В. М., Хромов В. И. Фрактальная модификация континуального приближения квантовой теории решеточной теплоемкости // Письма в «Журнал технической физики», 2010. Т. 36. Вып. 11. С. 98–103.
83. Вейс Р. Физика твердого тела / Р. Вейс. М.: Атомиздат, 1968. 207 с.
84. Павинский П. П. Введение в теорию твердого тела / П. П. Павинский. Изд-во ЛГУ, 1979. 255 с.
85. Жерифалько Л. Статистическая физика твердого тела / Л. Жерифалько. М.: Мир, 1975.
86. Кузнецов В. М., Хромов В. И. О роли ангармонизма решеточных колебаний в макро- и наноструктурах // Журнал технической физики. 2009. Т. 79. Вып. 6. С. 156–158.
87. Rupp J., Birringer R. Enhanced Specific-heat-capacity (C_p)-measurements (150–300 K) of nanometer-sized-crystalline materials // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 15. P. 7888–7899.
88. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. М.: Физматлит. МАИК-Наука, 2001. 222 с.
89. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы, методы получения и свойства. / А. И. Гусев. РАН. Урал. отдел. Ин-т химии твердого тела. Екатеринбург: 1998. 198 с.

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Байков Юрий Алексеевич, Кузнецов Вадим Михайлович

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Учебное пособие

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор *Л. А. Осипова*. Художник *С. Инфантэ*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *В. А. Носенко*

Подписано к использованию 19.03.15. Формат 125×200 мм

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>