С. А. ФРИДРИХОВ
С. М. МОВНИН

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ДОПУЩЕНО МИНИСТЕРСТВОМ ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР В КАЧЕСТВЕ УЧЕБНИКА ДЛЯ СТУДЕНТОВ ВУЗОВ, ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ «ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ»



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1982

ББК 32.85
Ф 88
УДК 621.384

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, проф. А. Ф. Александров (МГУ им. М. В. Ломоносова);

кафедра электронных приборов Новосибирского электротехнического института (зав. кафедрой канд. техн. наук, доц. В. В. Васильев).

Фридрихов С. А., Мовнин С. М.

Ф 88 Физические основы электронной техники: Учебник для вузов.—М.: Высш. школа, 1982.—608 с., ил.

В пер.: 1 р. 70 к.

В книге рассмотрены: свойства основных элементарных частиц; закономерности классического движения заряженных частиц в электрическом и магнитном полях; основы квантовой механики, квантовой теории излучения, атомной и молекулярной спектроскопии, электронной теории твердого тела; физические основы эмиссионной электроники; электрические явления в газах и плазме.

Предназначается для студентов специальности «Электронные приборы». Может быть полезна студентам специальностей «Физическая электроника», «Радиофизика», «Физика полупроводников и диэлектриков», а также аспирантам и инженерам.

Ф $\frac{2403000000-448}{001(01)-82}$ 106-82

ББК 32.85
6Ф0.3

© Издательство «Высшая школа», 19

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электроника является мощным ускорителем научно-технического прогресса практически во всех областях науки и техники.

В соответствии с Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года, принятыми на XXVI съезде КПСС, «... развитие науки и техники должно быть в еще большей мере подчинено решению экономических и социальных задач советского общества, ускорению перевода экономики на путь интенсивного развития, повышению эффективности общественного производства» *). Для этого, в частности, необходимо обеспечить опережающее развитие фундаментальных и повысить результативность прикладных исследований; в области естественных и технических наук сосредоточить усилия на решении таких важнейших проблем, как развитие физики элементарных частиц и атомного ядра, физики твердого тела, оптики, квантовой электроники и радиофизики.

Целью настоящей книги является систематическое изложение физических основ электронной техники, т. е. рассмотрение основных теоретических и экспериментальных данных, составляющих физический фундамент электроники—катализатора современного научно-технического прогресса. В книге рассмотрены качественные и количественные закономерности, определяющие физику процессов в квантовых, электроннолучевых, ионных, СВЧ, полупроводниковых, микроэлектронных приборах и в электронных лампах.

В электронных приборах используются вещества во всех четырех агрегатных состояниях—твердые тела, жидкости, газы и плазма. Применяются различные типы электромагнит-

*) Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981, с. 143.

ных взаимодействий, постоянные и переменные (в том числе сверхвысокочастотные) электрические и магнитные поля различных конфигураций, в которых движутся потоки заряженных частиц. При этом многие физические эффекты носят квантовый характер.

Для того чтобы хорошо понимать принципы работы электронных приборов, а тем более создавать новые приборы и устройства, необходимо знать происходящие в них сложные физические процессы. Физические основы электронной техники включают ряд достаточно самостоятельных разделов физики, что указывает на чрезвычайно широкую научную базу этой области техники.

Центральное место в курсе занимают главы, посвященные изложению основ квантовой механики, физики твердого тела и эмиссионной электроники. Везде, где это возможно, кроме строгих математических соотношений, наиболее точно выражающих суть рассматриваемых закономерностей, авторы старались изложить и то, что принято называть физикой явления, т. е. дать качественную физическую картину процесса.

В главах 1—3 рассматриваются свойства отдельных микрочастиц, а также закономерности их классического и квантового движения в электрических и магнитных полях, что дает возможность в гл. 5 перейти к описанию коллективных эффектов, т. е. особенностей поведения систем частиц, обладающих либо классическими, либо квантовыми свойствами. Глава 4 посвящена свойствам фотона и квантовым закономерностям излучения, поглощения и рассеяния света.

Закономерности поведения отдельных микрочастиц и квантов излучения в сочетании с принципами квантовой статистики позволяют далее объяснить природу атомных и молекулярных спектров (гл. 6), зонную структуру, а также кинетические, контактные и оптические эффекты в твердых телах (гл. 7, 8, 9), т. е. понять природу связей в сложных системах, состоящих из частиц, подчиняющихся квантовым законам.

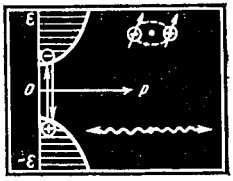
Материал главы 10, посвященной эмиссионной электронике, т. е. «разборке» твердого тела на составные части (электроны, ионы, атомы, молекулы) под влиянием внешних возбуждающих факторов, и главы 11, в которой рассмотрены электрические явления в газах и плазме, замыкает логическую цепь изложения курса — авторы вновь возвращают читателя к свойствам отдельных частиц и закономерностям их движения во внешних полях.

Главы 1—6, 10 написаны С. А. Фридриховым, главы 7—9, 11— С. М. Мовниным.

Авторы благодарят рецензентов: д-ра физ.-мат. наук, проф. МГУ А. Ф. Александрова и коллектив кафедры электронных приборов Новосибирского электротехнического института за ряд ценных замечаний и советов, направленных на улучшение содержания и методики изложения данного курса.

Замечания и отзывы о книге просим направлять по адресу: 103051, Москва, К-51, Неглинная ул., 29/14, издательство «Высшая школа».

Авторы



ГЛАВА 1

СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

§ 1.1 ЭЛЕКТРОН И ЕГО СВОЙСТВА

Электрон является одной из основных элементарных частиц нашего мира, одной из главных структурных единиц материи. Электроны образуют электронные оболочки всех атомов, молекул, присутствуют в виде «электронного газа» в металлах и полупроводниках, являются составной частью четвертого агрегатного состояния вещества — плазмы. Пучки свободных электронов можно получить за счет различных видов эмиссии (авто-, фото-, термоэлектронной) из твердых тел. Естественными источниками быстрых электронов (бета-частиц) являются бета-радиоактивные ядра атомов.

Электрон характеризуется рядом свойств, отличающих его от других элементарных частиц. К этим свойствам относятся прежде всего следующие четыре характеристики: 1) заряд электрона e; 2) масса покоя электрона m_{0e}; 3) собственный момент количества движения (спин) $\mathbf{p}_{se}$; 4) собственный магнитный момент $\boldsymbol{\mu}_{se}$. Величины заряда и массы электрона измерены с высокой степенью точности *). Они равны соответственно: $e = -1{,}6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл, $m_{0e} = 9{,}109534 \cdot 10^{-31}$ кг. Эти величины, а также число Авогадро $N_A = 6{,}022045 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$, скорость распространения света в вакууме, выраженная в СИ, $c = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2} = 2{,}99792458 \times 10^8$ м·с$^{-1}$, постоянная Планка $h = 6{,}626176 \times$

*) Далее приводятся значения фундаментальных констант, рекомендованных в 1973 г. Международной рабочей группой по фундаментальным константам при Комитете данных для науки и техники (CODATA) Международного совета научных организаций (ICSU). За магнитную постоянную вакуума принято число $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн·м$^{-1}$ = $= 1{,}25663706 \cdot 10^{-6}$ Гн·м$^{-1}$, за электрическую постоянную вакуума $\varepsilon_0 = 1/\mu_0 c^2 = 8{,}85418782 \cdot 10^{-12}$ Ф·м$^{-1}$. Постоянные ε_0 и μ_0 играют роль основных размерных констант при записи уравнений и конечных формул в СИ.

$\times 10^{-34}$ Дж·с или $\hbar = h/2\pi = 1{,}0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с являются фундаментальными константами микромира. Они определяют масштабы всех физических явлений в атомах, молекулах и твердых телах. В связи с этим в теоретической физике для упрощения формул часто полагают $e = \hbar = m_{0e} = 1$. Это так называемые *атомные единицы* *). В качестве единицы длины в атомной физике часто используют 1 бор — так называемый *боровский радиус* $a_B = \hbar^2/me_{0e}^2 = 0{,}52917706 \cdot 10^{-10}$ м (радиус первой круговой орбиты в модели атома водорода по Бору, см. § 3.12). За *атомную единицу времени* удобно принять следующую комбинацию фундаментальных мировых констант: $\hbar^3/m_{0e}e^4 \approx 2{,}42 \cdot 10^{-17}$ с. Отсюда получается *атомная единица скорости* $e^2/\hbar \approx c/137{,}03604$. Величина $e^2/c\hbar = 7{,}2973506 \cdot 10^{-3}$ обозначается α и называется *постоянной тонкой структуры*. Обратная ей величина равна $1/\alpha = 137{,}03604$. *Атомная единица энергии* $m_{0e}e^4/\hbar^2 = 27{,}21$ эВ $\approx 4{,}36 \cdot 10^{-18}$ Дж. Половина этой величины называется *ридбергом* (Ry): 1 Ry = 13,6 эВ.

В табл. 1.1 приведены свойства основных элементарных частиц, выраженные в атомных единицах. Магнитный момент электрона и позитрона выражен в *магнетонах Бора*, который в СИ равен $\mu_B = e\hbar/2m_{0e} = 9{,}274078 \cdot 10^{-24}$ Дж·Тл$^{-1}$, а магнитный момент протона и нейтрона — в ядерных магнетонах $\mu_N = e\hbar/2m_{0p} = 5{,}050824 \times \times 10^{-27}$ Дж·Тл$^{-1}$.

Латинское слово «quantum» (сколько, сколь много) выбрано для обозначения того определяющего обстоятельства, что в микромире—

Таблица 1.1

Свойства основных элементарных частиц	Фотон	Электрон	Позитрон	Протон	Нейтрон
Электрический заряд e_i (в ед. e)	0	—1	1	1	0
Масса покоя m_{0i} (в ед. m_{0e})	0	1	1	1836,15152	1838,65
Проекция спина p_{sz} (в ед. $\hbar$)	1	1/2	1/2	1/2	1/2
Магнитный момент μ (в ед. μ_B для электрона и позитрона или в ед. μ_N для протона и нейтрона)	0	—1,0011596567	1,0011596567	2,7928456	—1,913148

*) В квантовой электродинамике используется система единиц, в которой $m_{0e} = \hbar = c = 1$.

мире элементарных частиц, атомов и молекул — существуют свои масштабы всех величин и, следовательно, нет постепенных, плавных количественных изменений, характерных для всех явлений классической физики. Квантовая физика имеет дело только с дискретными порциями (квантами) энергии, массы покоя, заряда, механического и магнитного моментов и ряда других величин.

В данном курсе нет необходимости описывать ставшие давно классическими установки и приборы, на которых были сделаны первые измерения величин e, m_{0e}, μ_{se} *). Напомним лишь, что основой для открытия дискретной (прерывистой) структуры электрических зарядов послужили опыты по электролизу (М. Фарадей, 1833). Эти опыты показали, что один химический килограмм-эквивалент (атомный вес в килограммах, деленный на валентность) вещества любой природы переносит через электролит одно и то же количество электричества $Q = F = eN_A = 9{,}648455 \cdot 10^4$ Кл·моль$^{-1}$. Эта величина называется *числом Фарадея*. Так как заряд в электролите переносят *ионы* (греч. «ion» — несущий), то, зная число частиц в килограмм-эквиваленте (число Авогадро N_A) и предполагая, что весь заряд F равномерно распределяется на все N_A частиц, получим

$$e = F/N_A \approx 1{,}6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}. \qquad (1.1)$$

Это и есть минимальный дискретный заряд, встречающийся в природе. Многозарядные ионы обладают зарядом, кратным e. Дж. Дж. Томсон, У. Таунсенд, Ч. Вильсон и другие измерили величину заряда ионов в газоразрядной плазме. Более точное измерение величины e было выполнено Р. Милликеном, который изучал явление перезарядки при фотоэффекте. Он облучал рентгеновским излучением диэлектрические капельки минерального масла с массой M и зарядом q, «подвешенные» в воздухе между обкладками плоского конденсатора за счет равновесия между электрической силой $q\mathcal{E}$ и силой тяжести Mg. Оказалось, что поведение капельки в электрическом поле можно объяснить лишь в том случае, если предположить, что ее заряд q при облучении изменяется на величины Δq, кратные некоторому минимальному заряду $\Delta q_{\min} = e$. Опыты Р. Милликена и подобные им опыты А. Ф. Иоффе показали, что никаких порций заряда, меньших элементарного заряда e, т. е. никаких «субэлектронов», не существует.

Удельный электрический заряд e_i/m_{0i} для каждой элементарной частицы — вполне определенная величина. Как видно из табл. 1.1, имеются разные элементарные частицы с одинаковым электрическим зарядом или одинаковой массой, но нет различных частиц с одним и тем же значением e_i/m_{0i} (с учетом знака e_i). Таким образом, удельный заряд наиболее однозначно характеризует сорт частиц, поэтому он является важным понятием в атомной и ядерной физике.

Для объяснения особенностей тонкой структуры спектральных линий атомов Г. Уленбек и С. Гаутсмит выдвинули гипотезу (1926),

*) Этот материал в настоящее время излагается в школьных курсах физики и вузовских курсах общей физики.

согласно которой электрон кроме обычных трех пространственных степеней свободы (x, y, z) обладает четвертой — внутренней степенью свободы — спином $\mathbf{s}_e$. Спиновая «координата», или *спиновое квантовое число* s, характеризует проекцию собственного момента количества движения (углового момента) $\mathbf{p}_{se}$ на некоторое физически реализуемое преимущественное направление (например, направление внешнего или внутриатомного магнитного поля). Как показывает опыт, для электрона спиновое квантовое число s_e имеет лишь два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Наличие спина у электрона автоматически вытекает из *уравнения Дирака* (1928), описывающего поведение свободного электрона с учетом релятивистских эффектов, (эффектов, определяемых теорией относительности А. Эйнштейна).

Еще одна характеристика электрона — его собственный магнитный момент $\boldsymbol{\mu}_{se}$ — есть следствие того, что электрон обладает зарядом и спином. Так как заряд электрона отрицательный, то его магнитный момент $\boldsymbol{\mu}_{se}$ направлен против спинового углового момента $\mathbf{p}_{se}$. Опыты по измерению абсолютной величины μ_{se} производились с помощью расщепления пучков атомов в резко неоднородном магнитном поле (О. Штерн и В. Герлах, 1922) *). В результате этих опытов было показано, что величина μ_{se} близка к значению магнетона Бора μ_B, представляющего собой комбинацию фундаментальных мировых констант. В системе СГС имеем

$$|\mu_{se}| \approx |\mu_B| = e\hbar/2m_{0e}c. \tag{1.2}$$

Отношение магнитного момента электрона к его спиновому моменту называется *гиромагнитным отношением* или *g-фактором электрона*. Это отношение равно

$$g_{se} = \mu_{se}/p_{se} = e/m_{0e}c. \tag{1.3}$$

Если μ_{se} выражать в «естественных единицах» μ_B, а спиновый угловой момент — в «естественных единицах» $\hbar$, то $g_{se}=2$, так как проекция спинового момента электрона всегда равна $p_{se}=\hbar/2$.

Из релятивистской теории Дирака также следует, что $g_{se}=2$. Однако еще более строгие теоретические расчеты, основанные на *квантовой электродинамике* (квантовая теория электромагнитного поля), показали, что величина g_{se} отличается от двух примерно на 0,1%. Эксперименты по измерению μ_{se} у свободных поляризованных пучков электронов действительно показали, что $g_{se}=2{,}00231924$. В соответствии с этим магнитный момент электрона μ_{se} несколько отличается от μ_B (см. табл. 1.1). Аномальность g-фактора электрона объясняется взаимодействием свободного электрона с вакуумом, в котором он находится. Физический вакуум представляет собой не «пустое пространство», а реальный объект, в котором материя существует в двух переходящих друг в друга формах — элементарные частицы (вещество) и электромагнитное поле.

*) В § 6.7 показано, что магнитный момент атомов водорода и серебра, использованных в этих опытах, в основном состоянии (s-состояние) определяется только спином электрона.

Отметим, что при интерпретации многих явлений в микромире достаточно знать только величины g-факторов электрона и других элементарных частиц, а не по отдельности их собственные механические и магнитные моменты.

Говорить о радиусе электрона, так же как о радиусе других элементарных частиц, в строгом смысле этого понятия нельзя. Можно лишь указать величину так называемого *классического радиуса электрона* r_e. Его определение основывается на предположении об электромагнитном происхождении полной массы электрона. В соответствии с этим наличие электрического заряда у электрона приводит к появлению у него инерции, так как движущийся электрон образует вокруг себя магнитное поле, на создание которого затрачивается определенная энергия. Рассуждая так, можно показать, что

$$r_e = \alpha^2 a_B = e^2/m_{0e}c^2 \approx 2{,}817938 \cdot 10^{-15} \text{ м}.$$

Однако очевидно, что силы, удерживающие заряд электрона в объеме радиуса r_e, не могут быть чисто электромагнитными. В отсутствие других сил, кроме электромагнитных, электрон не смог бы сохранить свою устойчивость: как показывает элементарный расчет, взаимное расталкивание заряда в объеме порядка 10^{-45} м^3 должно было бы «взорвать» электрон. Из этого следует, что для равновесия электрона необходимы другие силы, помимо электромагнитных. В этом случае и масса электрона не может быть целиком обусловлена энергией электромагнитного поля. Вероятно, электромагнитная масса составляет лишь часть полной массы электрона. Допущение конечного радиуса электрона r_e не может быть согласовано с требованиями теории относительности. Из-за спина скорость движения точек на поверхности заряженного «шарика» радиуса r_e превосходила бы скорость света.

Представления о «точечном» электроне (бесконечно малого радиуса) также приводят к серьезному затруднению: собственная энергия электрона, вычисляемая по формуле *)

$$U_e = e^2/r_e, \tag{1.4}$$

стремится к бесконечности при $r_e \to 0$. Проблема электрона — одна из труднейших и еще до конца не решенных проблем физики. Открывая новые свойства электрона и других элементарных частиц, современная физика вновь подтверждает гениальный ленинский тезис о неисчерпаемости электрона и бесконечности природы.

§ 1.2. ЗАВИСИМОСТЬ МАССЫ ОТ СКОРОСТИ

Из теории относительности (А. Эйнштейн, 1905) следует, что масса любых тел m_i, в том числе элементарных частиц, не является постоянной величиной, как это считается в классической физике,

*) В СИ энергия кулоновского взаимодействия записывается в виде $U_e = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r$.

а зависит от скорости движения тела v:

$$m_i = m_{0i}\,[1-(v/c)^2]^{-1/2}, \qquad (1.5)$$

где m_{0i} — *масса покоя*, т. е. масса тела при $(v/c)^2=\beta^2 \ll 1$ (c — скорость света в вакууме).

График зависимости $m_e(\beta)$ приведен на рис. 1.1. Заметные изменения массы, превышающие десятые доли процента от m_{0e}, про-

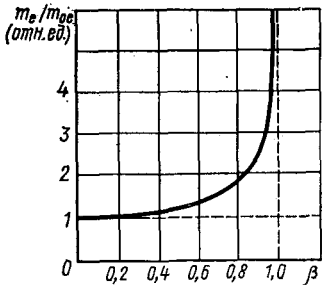


Рис. 1.1

Таблица 1.2

E, эВ	10	10^3	10^5	10^7
v, м/с	$1{,}7\cdot10^6$	$1{,}7\cdot10^7$	$1{,}6\cdot10^8$	$2{,}9\cdot10^8$
$\beta=v/c$	0,006	0,06	0,55	0,999
$m_e(v)/m_{0e}$	1,00002	1,002	1,20	22,4

являются лишь при скоростях, бо́льших 10^7 мс$^{-1}$ (см. табл. 1.2). При энергии электрона в 10 МэВ его масса превышает массу покоя более чем в 20 раз. В большинстве современных электровакуумных приборов (телевизионные и осциллографические электроннолучевые трубки, приборы СВЧ М- и О-типов) используются электронные пучки с энергией, не превышающей нескольких десятков килоэлектронвольт. В таких случаях релятивистскими поправками к массе можно пренебречь. Однако имеются электронные приборы, в которых ускоряющее напряжение достигает 100—200 кВ. При расчете их характеристик необходим учет зависимости $m_e(v)$. Еще большие ускоряющие напряжения, до нескольких мегаэлектронвольт (1 МэВ $=10^6$ эВ) применяются в ускорителях электронов и современных высоковольтных электронных микроскопах, позволяющих наблюдать отдельные атомы и молекулы. В циклических ускорителях электроны могут достигать при энергии в несколько гигаэлектрон-вольт (1 ГэВ $=10^9$ эВ) скорости, очень близкой к скорости света. Уже при энергии электрона в несколько мегаэлектронвольт его скорость мало отличается от скорости света (рис. 1.2). Выводы специальной теории относительности в настоящее время не нуждаются в какой-либо дополнительной проверке — они стали неотъемлемой частью инженерных расчетов в ускорительной технике.

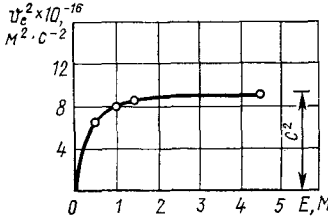


Рис. 1.2

Как видно из кривой рис. 1.2, при кинетической энергии электрона $E>1$ МэВ скорость электрона с увеличением его энергии

остается практически постоянной, а прирост энергии осуществляется исключительно за счет прироста массы частицы $m_e(v)$. Этот график, на котором нанесены также экспериментальные точки, наглядно иллюстрирует тот факт, что в природе существует предельная скорость движения тел, которая не может превысить скорость света c, какой бы большой кинетической энергией не обладало ускоряемое тело.

Фактически само понятие об ускорении заряженной частицы внешней электрической силой $\overline{\mathcal{F}} = e\overline{\mathcal{E}}$*) при столь высоких энергиях теряет физический смысл, так как ускорение $d\mathbf{v}/dt = \overline{\mathcal{F}}/m_i(\mathbf{v}) \to 0$ при $m_i \to \infty$. Однако формула $\overline{\mathcal{F}} = d(m_i\mathbf{v})/dt$ во всех случаях остается справедливой.

Имеются экспериментальные доказательства того, что абсолютная величина заряда электрона $|e|$ не зависит от скорости частицы. Такие данные получены, например, при изучении зависимости *коротковолновой границы* $\lambda_{\min} = 2\pi c/\omega_{\max}$ *тормозного спектра рентгеновского излучения* от напряжения V_p, ускоряющего электроны в рентгеновской трубке (опыты Дъюэна и Ханта, см. § 6.5). Оказывается, что независимо от энергии электронов всегда остается справедливым равенство

$$\omega_{\max} = |e|V_p/\hbar. \tag{1.6}$$

Первые опыты с релятивистскими пучками электронов в начале XX в., когда еще не было ускорителей, были осуществлены с помощью радиоактивного источника электронов (Б. Кауфман, 1906). В качестве бета-излучателя был использован радий, испускающий гамма-лучи и электроны с широким спектром скоростей, простирающимся от $v = 0$ до $v_{\max} \approx 0{,}9\ c$ ($E_{\max} = 1{,}2$ МэВ). Если такой пучок пропустить через параллельные электрическое $\overline{\mathcal{E}}_y$ и магнитное $\overline{\mathcal{H}}_y$ поля, отклоняющие электроны в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 1.3), то электроны создадут на фотопластинке Φ, перпендикулярной оси z, след в виде параболы **):

$$y = kx^2, \tag{1.7}$$

где $k = 2m_ec^2V_{ab}/ed\mathcal{H}_y l(l+2L)$; V_{ab}, d—соответственно разность потенциалов и расстояние между обкладками A и B конденсатора;

---

*) В книге ввиду технологических затруднений принято векторные величины рукописного начертания ($\mathcal{E}$, $\mathcal{H}$, $\mathcal{F}$ и др.) обозначать светлым курсивным шрифтом с черточкой сверху (например, $\overline{\mathcal{E}}$, $\overline{\mathcal{H}}$, $\overline{\mathcal{F}}$). Остальные векторные величины обозначены полужирным прямым шрифтом. На рисунках *все* векторные величины как рукописного, так и печатного начертания обозначены полужирным прямым шрифтом (без черточки сверху).

**) Это выражение легко получить, проинтегрировав уравнения движения электрона в параллельных электрическом и магнитном полях и исключив из них скорость (см. гл. 2). В СИ вектор напряженности магнитного поля $\overline{\mathcal{H}}$ необходимо заменить на *вектор магнитной индукции* $\mathbf{B} = \overline{\mathcal{H}}/c$.

l — длина области, в которой сосредоточены электрическое и магнитное поля; L — расстояние от конденсатора до фотопластинки $Ф$.

Каждая точка параболы соответствует электронам различной скорости. Начало координат фиксируется по неотклоняемому пучку гамма-лучей. Наиболее быстрые из бета-частиц, слабо отклоняемые полями $\bar{\mathcal{E}}$ и $\bar{\mathcal{H}}$, попадают наиболее близко к началу координат. Чем медленнее электроны, тем бо́льшим значениям x и y соответствует точка их пересечения с фотопластинкой $Ф$. Так как масса

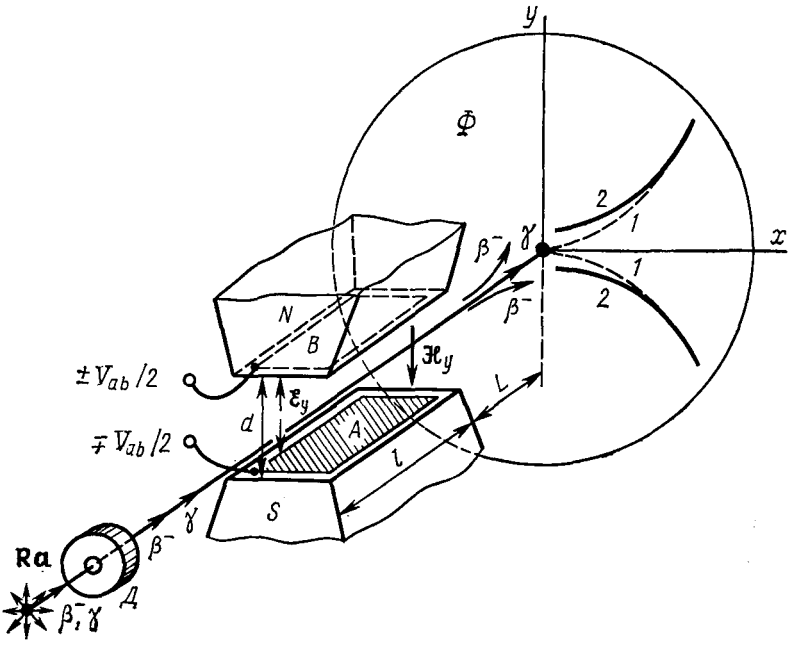


Рис. 1.3

электронов зависит от скорости, то коэффициент k в формуле (2.3) не является постоянной величиной, не зависящей от скорости v. Поэтому при больших скоростях электронов их следы на экране не будут ложиться на параболу, причем чем больше v, тем выше над параболой будут проходить кривые. По отклонению экспериментальной кривой от параболы можно определить закон изменения массы $m_e(v)$. Изменяя направление электрического поля $\bar{\mathcal{E}}$ на обратное, получают вторую параболу, симметричную первой, причем ось x будет общей касательной обеих парабол в начале координат. Этот прием повышает точность измерений. Результаты опытов Кауфмана и подобных им опытов, проведенных позднее на еще более высоком экспериментальном уровне, подтвердили с большой степенью точности, что зависимость $m_e(v)$ для электронов нахо-

дится в полном согласии с теоретической формулой (2.1). Опыты на ускорителях показали, что та же зависимость имеется для протонов и других более тяжелых частиц.

§ 1.3. ДИРАКОВСКИЙ ВАКУУМ, АНТИВЕЩЕСТВО

Полная энергия частицы E в классической физике складывается из кинетической $K(v)$ и потенциальной $U(\mathbf{r})$ энергий. Для свободной частицы (не взаимодействующей с какими-либо полями) $U(\mathbf{r})=0$. Если кинетическую энергию выразить через импульс p частицы, то сумму $K(p)$ и $U(\mathbf{r})$ принято называть *гамильтонианом* и обозначать H:

$$H(p,\ \mathbf{r})=K+U=p^2/2m_i+U(\mathbf{r}). \tag{1.8}$$

В релятивистском случае энергия и импульс свободной частицы выражаются формулами

$$\varepsilon=m_ic^2, \tag{1.9}$$

$$p=m_{0i}v[1-(v/c)^2]^{-1/2}. \tag{1.10}$$

Из выражений (1.9) и (1.10) следует, что энергия свободной релятивистской частицы может принимать значения

$$\varepsilon=\pm c\sqrt{m_{0i}^2c^2+p_x^2+p_y^2+p_z^2}, \tag{1.11}$$

где $p_x^2+p_y^2+p_z^2=p^2$.

При малых значениях p (т. е. при $v\ll c$), сохраняя лишь положительный знак перед корнем, в соответствии с правилом приближенного вычисления корня получим

$$\varepsilon\approx m_{0i}c^2+m_{0i}v^2/2. \tag{1.12}$$

Видно, что энергия любой частицы при $v\to 0$ не обращается в нуль, а равна так называемой *энергии покоя*:

$$\varepsilon_0=m_{0i}c^2. \tag{1.13}$$

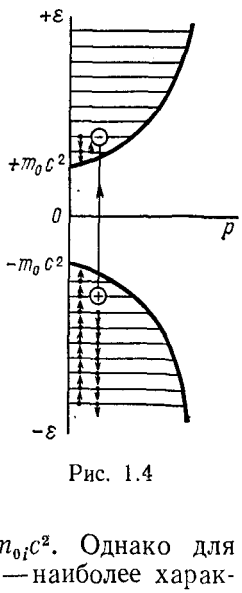


Рис. 1.4

В соответствии с этой формулой массы элементарных частиц часто выражают не через *атомные единицы массы* (а. е. м.), а в электронвольтах (или в мегаэлектрон-вольтах: 1 а. е. м. $=10^{-3}$ кмоль$^{-1}$ / $N_A=1{,}6605655\cdot10^{-27}$ кг $=$ $=931{,}48$ МэВ.

Сохранение в формуле (1.11) только положительного значения корня вполне естественно в классической физике, где энергия не может изменяться скачком от $+m_{0i}c^2$ до $-m_{0i}c^2$. Однако для квантовой физики дискретные изменения энергии — наиболее харак-

терное явление. Поэтому П. Дирак, который впервые получил релятивистское уравнение для свободного электрона, предположил, что оба знака перед корнем имеют физический смысл, причем знак минус соответствует состояниям вакуума с отрицательной энергией, полностью заполненным электронами (рис. 1.4). Эти состояния являются ненаблюдаемыми до тех пор, пока в нижней зоне не образуется *дырка*, которая ведет себя как положительно заряженная частица. Такая «дырка» может возникать только одновременно с появлением свободного электрона в зоне положительных значений энергии. «Дырка» в дираковском вакууме была отождествлена с открытой в 1932 г. К. Андерсоном в составе космических лучей новой элементарной частицей — *позитроном*. Свойства позитрона полностью совпадают со свойствами электрона за исключением знака заряда (см. табл. 1.1). Позитрон является *античастицей* по отношению к электрону. Для того чтобы возникла электронно-позитронная пара, необходима энергия $2m_{0e}c^2 = 1{,}02$ МэВ. Такие пары могут реально возникать под действием гамма-квантов с энергией $\hbar\omega_\gamma \geqslant 2m_{0e}c^2$ в присутствии ядер или электронов вещества. Последние играют в этом процессе лишь пассивную роль третьего тела, необходимого для того, чтобы одновременно с законом сохранения энергии выполнялся закон сохранения импульса.

Запишем выражение закона сохранения энергии при рождении пары без учета третьего тела:

$$\hbar\omega_\gamma = \frac{m_{0e}c^2}{\sqrt{1-\beta_-^2}} + \frac{m_{0e}c^2}{\sqrt{1-\beta_+^2}}, \tag{1.14}$$

где $\beta_- = v_e^-/c$, $\beta_+ = v_e^+/c$—соответственно относительные скорости электрона и позитрона.

Разделим обе части этого равенства на скорость света:

$$\frac{\hbar\omega_\gamma}{c} = \frac{m_{0e}c}{\sqrt{1-\beta_-^2}} + \frac{m_{0e}c}{\sqrt{1-\beta_+^2}}. \tag{1.15}$$

Это уравнение можно записать в виде

$$\frac{\hbar\omega_\gamma}{c} = \frac{m_{0e}\beta_- c}{\beta_-\sqrt{1-\beta_-^2}} + \frac{m_{0e}\beta_+ c}{\beta_+\sqrt{1-\beta_+^2}}, \tag{1.16}$$

или

$$p_\gamma = (p_{эл}/\beta_-) + (p_{поз}/\beta_+). \tag{1.16а}$$

Так как $\beta_- < 1$ и $\beta_+ < 1$, то из (1.16а) следует, что

$$p_\gamma > p_{эл} + p_{поз}. \tag{1.17}$$

Это означает, что выполнить закон сохранения импульса без участия третьего тела невозможно. Обычно третье тело (например, ближайшее ядро атома) принимает на себя почти весь импульс кванта $\hbar\omega_\gamma/c$ и лишь 10^{-3}—10^{-5} его энергии.

При переходе электрона в область отрицательных энергий (при встрече электрона с позитроном) происходит исчезновение (аннигиляция) пары частица—античастица. Суммарная масса покоя частиц в соответствии с формулой (1.13) трансформируется при этом в электромагнитную энергию: образуются либо два гамма-кванта, разлетающихся в противоположные стороны с энергией $\hbar\omega_\gamma = m_{0e}c^2$:

$$e^- + e^+ \rightarrow \gamma + \gamma, \tag{1.18}$$

либо три гамма-кванта, разлетающихся под углом 120° относительно друг друга (рис. 1.5).

Система из электрона и позитрона в течение некоторого характерного времени жизни τ может находиться в связанном состоянии, называемом *атомом позитрония* Ps. Это самый простейший атом микромира. В этом водородоподобном атоме частица и античастица под действием кулоновских сил притяжения движутся вокруг общего центра тяжести. Существуют две модификации атома Ps: *пара-позитроний* (*p*-Ps) и *орто-позитроний* (*o*-Ps). Первое из этих состояний соответствует антипараллельной ориентации спинов частиц. Суммарный спин при этом равен нулю (так называемое *синглетное состояние*), что обусловливает двухквантовый характер распада *p*-Ps с временем жизни $\tau_{2\gamma} = 1{,}25 \cdot 10^{-10}$ с. Состояние орто-позитрония реализуется при параллельном выстраивании спинов частиц. Это соответствует *триплетному состоянию* атома позитрония со спином, равным единице, и временем жизни по отношению к трехквантовому распаду $\tau_{3\gamma} = 1{,}4 \cdot 10^{-7}$ с.

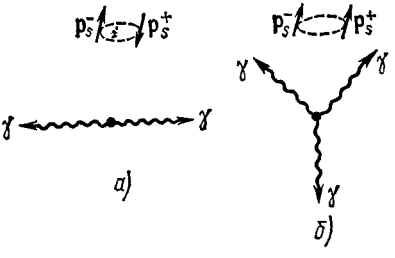


Рис. 1.5

В принципе пара-позитроний может распадаться не только на два, но и на большее, но обязательно четное число гамма-квантов, а орто-позитроний—на нечетное число гамма-квантов. Однако вероятность таких многофотонных событий очень мала́, и экспериментально они до сих пор не наблюдались. При подобных распадах всегда должны одновременно выполняться законы сохранения: 1) закон сохранения заряда; 2) закон сохранения энергии (суммарная энергия гамма-квантов, рождающихся при аннигиляции пары (e^-e^+), всегда должна соответствовать массе аннигилировавшей пары); 3) закон сохранения количества движения (импульса); 4) закон сохранения углового момента количества движения (спина).

Время жизни свободного позитрона обратно пропорционально концентрации электронов в среде:

$$\tau \backsim n^{-1}. \tag{1.19}$$

Эффекты, связанные с аннигиляцией электронно-позитронных пар, можно использовать для изучения электронных свойств твер-

дых тел (магнитная структура ферромагнетиков, распределение валентных электронов в импульсном пространстве и т. п.).

Античастицы есть и у других элементарных частиц—*протонов* и *нейтронов*. Протоны легко получить путем ионизации атомов водорода, например, при столкновении их в газовом разряде с электронами. Энергия ионизации атома водорода составляет 13,6 эВ. Заряд протона по абсолютной величине точно равен заряду электрона, но имеет противоположный знак. Это обеспечивает нейтральность атома водорода. Удельный заряд протона можно измерить, определяя период обращения протонов в заданном магнитном поле. Согласно наиболее точным измерениям $e/m_{op} = 9{,}58756 \times \times 10^7$ Кл·кг$^{-1}$. Отсюда следует, что масса покоя протона равна 1,007276 а. е. м. = 938,259 МэВ, т. е. примерно в 1836 раз больше массы электрона и позитрона (см. табл. 1.1). Спин протона равен $(1/2)\hbar$, а его магнитный момент μ_p примерно в 600 раз меньше магнитного момента электрона. Магнитный момент протона μ_p обычно выражается в ядерных магнетонах $\mu_N = \hbar e/2m_{op}$. В этих естественных единицах $\mu_p \approx 2{,}79\mu_N$ (см. табл. 1.1). Отличие μ_p от μ_N указывает на сложную внутреннюю структуру протона.

Масса покоя нейтрона $m_{on} = 1{,}008665$ а. е. м. = 939,553 МэВ, т. е. $m_{on} > m_{op}$. В отличие от протона нейтрон радиоактивен:

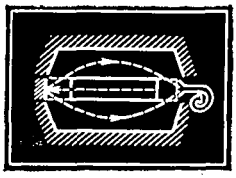
$$n \to p^+ + e^- + \tilde{\nu}_e, \tag{1.20}$$

где $\tilde{\nu}_e$—*антинейтрино*, нейтральная частица с массой покоя, близкой к нулю ($m_{0\nu}c^2 \approx 35$ эВ).

Время полураспада свободного нейтрона $\tau_n \approx 10^3$ с. В ядрах атомов нейтрон может находиться в устойчивом состоянии.

В заключение этой главы, посвященной свойствам элементарных частиц и физического (дираковского) вакуума, отметим, что введенные в СИ электрическая ε_0 и магнитная μ_0 постоянные вакуума (иногда их называют диэлектрической и магнитной проницаемостью вакуума) на самом деле никакого отношения к свойствам вакуума не имеют. Не имеет физического смысла и так называемое волновое сопротивление вакуума $R_x = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}$. Физический смысл имеет лишь одна комбинация ε_0 и μ_0 в виде $\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$, действительно являющаяся физической постоянной—скоростью света c в вакууме. Поэтому при рассмотрении теоретических вопросов движения заряженных частиц в вакууме, физики атома, квантовой механики, квантовой электродинамики в публикациях теоретического характера СИ не используется. Множители типа $(4\pi\varepsilon_0)^{-1}$ не только загромождают формулы, но (что более важно) лишают их непосредственного физического смысла. В квантовой электродинамике и физике элементарных частиц СИ неприменима, поскольку при этом векторы $\bar{\mathcal{E}}$, **D**, **B** и $\bar{\mathcal{H}}$ должны, как этого требует теория относительности, иметь одинаковые размерности (а в СИ они разные). Ведь деление единого электромагнитного поля на электрическое $\bar{\mathcal{E}}$ и магнитное $\bar{\mathcal{H}}$ является относительным, т. е. зависит от выбранной системы от-

счета. В материальных средах (твердое тело, жидкость, газ, плазма) в СИ вводится разделение диэлектрической и магнитной проницаемостей на относительные (ε_r, μ_r) и абсолютные (ε_a, μ_a). Следует иметь в виду, что и в этом случае введение ε_a, μ_a в формулы не вызвано физической необходимостью, а связано с системой единиц физических величин—СИ. В последующих главах в соответствии с новым стандартом на единицы физических величин СТ СЭВ 1052—78 численные значения большинства использованных в книге физических величин в тексте и на графиках приведены в СИ. Что касается теоретических формул, то они, как правило, также записаны с использованием постоянных ε_0 и μ_0 (см. гл. 7—11). Однако ряд теоретических формул в гл. 1—6 и 10 записан в том виде, который является наиболее естественным для данного раздела физики. При необходимости численные значения физических величин, определяемые этими формулами, могут быть легко выражены в СИ.



ГЛАВА 2

ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

§ 2.1. ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ В ОДНОРОДНОМ ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Если электрическое поле слабо изменяется в пространстве, а частица является достаточно быстрой, то ее движение в поле можно рассматривать классически. Простейшим случаем взаимодействия заряженной частицы с электрическим полем является ее движение в вакууме в постоянном однородном электрическом поле. Такое поле можно создать в пространстве между двумя плоскими электродами A и B (рис. 2.1) на достаточном расстоянии от краев пластин, чтобы можно было пренебречь краевыми искажениями поля. Электрическое поле может быть либо электростатическим зеркалом, если частица движется в основном поперек эквипотенциальных поверхностей поля, либо отклоняющей (дефлекторной) системой при движении частицы в основном вдоль его эквипотенциальных поверхностей.

Пусть частица с зарядом e_i, массой m_i и начальной скоростью $v_0 = (2E_0/m_i)^{1/2}$ влетает из точки O в плоское поле напряженностью $\mathscr{E} = V_{ab}/d$ под углом θ к плоскости A. Для определенности будем считать поле направленным от плоскости A к плоскости B, т. е. тормозящим для частиц с отрицательным зарядом и ускоряющим для положительно заряженных частиц. Краевыми эффектами поля у щелей и пространственным зарядом можно для простоты пренебречь. Последнее означает, что будут рассматриваться очень малые интенсивности потоков частиц или движение отдельных частиц.

На заряженную частицу в однородном (плоском) электрическом поле действует сила $\overline{\mathscr{F}}_{\mathscr{E}} = e_i\overline{\mathscr{E}}$, направленная лишь вдоль одной из декартовых координат (в данном примере вдоль

оси y, если $e_i > 0$, или в противоположном направлении, если $e_i < 0$).

Движение свободной частицы при скоростях v, намного меньших скорости света (нерелятивистская область), описывается уравнением Ньютона $\overline{\mathcal{F}} = m_i d\mathbf{v}/dt$. Для анализа любого сложного движения его удобно разложить на составляющие вдоль осей выбранной системы координат. В случае, соответствующем рис. 2.1,

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x} = \ddot{z} = 0, \\ \ddot{y} = e_i \mathscr{E}/m_i, \end{aligned}\right\} \qquad (2.1)$$

где $\mathscr{E} = \mathscr{E}_y = V_{ab}/d$.

Выбрав плоскость xy так, чтобы она проходила через вектор начальной скорости $\mathbf{v}_0$, и считая, что точка O влета частицы в поле совпадает с началом координат, из (2.1) получим

$$\left.\begin{aligned} x = \dot{x}_0 t, \\ y = \dot{y}_0 t + e_i \mathscr{E} t^2/2m_i. \end{aligned}\right\} \qquad (2.2)$$

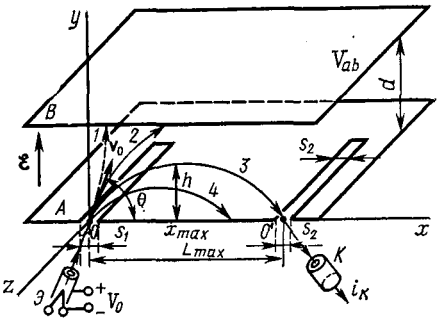


Рис. 2.1

Подставив в (2.2) значения $\dot{x}_0 = v_0 \cos\theta$, $\dot{y}_0 = v_0 \sin\theta$ и исключив время t, найдем уравнение траектории:

$$y = x \operatorname{tg}\theta + \frac{e_i \mathscr{E} x^2}{2m_i v_0^2 \cos^2\theta}. \qquad (2.3)$$

Это уравнение параболы, обращенной вогнутостью либо к оси y (при $e_i > 0$), либо к оси x (при $e_i < 0$). Таким образом, в зависимости от угла влета θ и знака заряда частицы e_i плоское электрическое поле может использоваться или как ускоряющий, или как замедляющий промежуток, т. е. либо как отклоняющие пластины, либо как плоское электростатическое зеркало — энергоанализатор (или монохроматор частиц). Если $\theta = 90°$, т. е. $\dot{x}_0 = 0$, а $\dot{y}_0 = v_0$, то в соответствии с (2.2) частица будет двигаться либо равноускоренно ($e_i > 0$), либо равнозамедленно ($e_i < 0$) вдоль оси y. Величина ускорения (замедления) $a = e_i \mathscr{E}/m_i$. При $\theta \to 0$, т. е. при $\dot{x}_0 \to v_0$ и $\dot{y}_0 \to 0$, плоский конденсатор превращается в пару отклоняющих пластин, для которых величину отклонения находят из формулы

$$y = \pm \frac{|e_i| V_{ab} x^2}{2m_i v_0^2 d}. \qquad (2.4)$$

Для произвольного угла θ координаты вершин параболы определяются выражениями

$$x_{\max} = \frac{m_i v_0^2 \sin\theta \cos\theta}{|e_i| \mathscr{E}}, \quad y_{\max} = \frac{m_i v_0^2 \sin^2\theta}{2|e_i| \mathscr{E}}, \qquad (2.5)$$

которые получаются приравниванием нулю соответствующих производных от выражения (2.3). Дальность полета $L_{\max}$ заряженной частицы, влетевшей под углом θ в задерживающее поле, есть удвоенное значение $x_{\max}$:

$$L_{\max} = 2x_{\max} = \frac{2m_i v_0^2 \sin\theta\cos\theta}{|e_i|\mathscr{E}} = \frac{m_i v_0^2 \sin 2\theta}{|e_i|\mathscr{E}}. \qquad (2.6)$$

Видно, что дальность полета $L_{\max}$ прямо пропорциональна начальной энергии частицы и обратно пропорциональна напряженности электрического поля *).

При $\theta = 45°$ дальность полета будет максимальной: $L_{\max} = m_i \times \times v_0^2/|e_i|\mathscr{E} = 2V_0 d/V_{ab}$. Здесь $|e_i|V_0 = m_i v_0^2/2$ — начальная энергия частиц, влетающих в конденсатор. Максимальное удаление частицы от плоскости влета A

$$y_{\max} = h = L_{\max}/4. \qquad (2.7)$$

Если в плоскости влета на расстоянии $L_{\max}$ от точки O в электроде A вырезать выходную щель O', то попасть в нее смогут лишь частицы с определенной энергией $E_0 = e_i V_0$:

$$V_0 = V_{ab} L_{\max}/2d. \qquad (2.8)$$

Изменяя разность потенциалов V_{ab} между пластинами A и B, можно фокусировать на выходную щель частицы с различной начальной энергией. Как следует из (2.8), фокусирующий потенциал $V_{ab} = V_\Phi$ выражается формулой

$$V_\Phi = 2V_0 d/L_{\max}. \qquad (2.9)$$

Фокусировка слегка расходящегося пучка заряженных частиц в области выходной щели возможна ввиду того, что, как следует из (2.6), вблизи $\theta = 45°$ производная $dL/d\theta = (4E_0 d\cos 2\theta/|e_i|V_{ab}) = 0$. Изменение угла влета θ на $\pm\Delta\theta$ относительно $\theta = 45°$ приводит к уменьшению дальности полета на величину

$$\Delta l_a = -L_{\max}(1 - \cos 2\Delta\theta) = -2L_{\max}\sin^2\Delta\theta \approx -2L_{\max}(\Delta\theta)^2. \qquad (2.10)$$

При $L_{\max} = 5\cdot 10^{-2}$ м и $\Delta\theta = \pm 3°$ (0,05 рад) из (2.10) следует, что $|\Delta l_a| = 250$ мкм. Если ширина выходной щели $s_2 \geqslant |\Delta l_a|$, то все частицы, покидающие электрод A в точке O с угловым разбросом $\pm\Delta\theta$, соберутся за выходной щелью в точке O'. В случае бесконечно узкой выходной щели ($s_2 \to 0$) сквозь нее могут пройти лишь заряженные частицы одной определенной энергии E_0, определяемой выражением (2.8). При конечной ширине щелей $s_1 = s_2 = s$ через плоское электростатическое зеркало может проходить группа электронов с энергетическим разбросом ΔE, пропорцио-

*) Следует иметь в виду, что формулы (2.1)—(2.7) сохраняют свой вид также для случая движения незаряженной частицы с массой m_i в однородном гравитационном поле (например, вблизи поверхности Земли без учета сопротивления воздуха), если заменить ускорение в электрическом поле $a_i = e_i\mathscr{E}/m_i$ на ускорение силы тяжести g (или V_{ab}/d на $m_i g/e_i$).

нальным суммарной ширине щелей:

$$\Delta E = 2E_0 s/L_{\max}. \tag{2.11}$$

Полуширина этого разброса определяет энергетическое разрешение анализатора (или монохроматора)*):

$$\Delta E_{1/2} = \Delta E_{\min} = E_0 s/L_{\max}. \tag{2.12}$$

Величину

$$E_0/\Delta E_{\min} = L_{\max}/s \tag{2.13}$$

принято называть *разрешающей способностью энергоанализатора.* В рассмотренном примере $E_0/\Delta E_{1/2} = 2 \cdot 10^2$. Повысить разрешающую способность можно увеличением линейных размеров прибора или уменьшением ширины щелей. Однако последний путь вызывает резкое уменьшение *светосилы энергоанализатора*, т. е. уменьшение доли первичного пучка частиц, достигающей приемника (например, цилиндра Фарадея), помещаемого за выходной щелью.

Плоские и квазиплоские электростатические поля широко используют в различных электровакуумных приборах. В частности, плоское электростатическое зеркало находит применение в качестве монохроматора электронных пучков в опытах по точному определению потенциалов ионизации атомов газа вблизи порога (см. § 6.5), а также в качестве энергоанализаторов в опытах по изучению характеристических потерь энергии электронов в твердых телах (см. §10.8).

§ 2.2. ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Цилиндрическое электростатическое зеркало. В пространстве между двумя коаксиальными цилиндрами A и B электрическое поле изменяется обратно пропорционально радиусу:

$$\mathscr{E}(r) = \frac{V_{ab}}{r \ln (r_b/r_a)} = \frac{A_c}{r}, \tag{2.14}$$

где V_{ab}—разность потенциалов между обкладками конденсатора; r_a и r_b—соответственно радиусы внутреннего и внешнего цилиндров (рис. 2.2).

В таком поле заряженные частицы, вылетевшие из точки O на оси системы, будут описывать некоторую плоскую криволинейную траекторию, симметричную относительно ее вершины. Вследствие аксиальной симметрии любой угол φ является равноправным. Поэтому поле обладает точной фокусировкой по углу расходимости φ в плоскости, перпендикулярной оси симметрии: частицы с любыми значениями φ (в интервале от 0 до 2π), но обладающие

*) Действительно, для того чтобы при некоторой средней энергии E две группы частиц с энергией, различающейся на $\Delta E_{\min} = \Delta E_{1/2}$, наблюдались раздельно, это различие должно вызывать изменение дальности полета $L_{\max}$, превышающее ширину щели s.

определенной энергией E_0 и имеющие одинаковый угол влета θ в поле, вновь фокусируются на оси x в точку O', отстоящую от источника O на расстояние L_0. Поэтому угол расходимости φ частиц может быть выбран равным 2π (кольцевая щель во внутреннем цилиндре A).

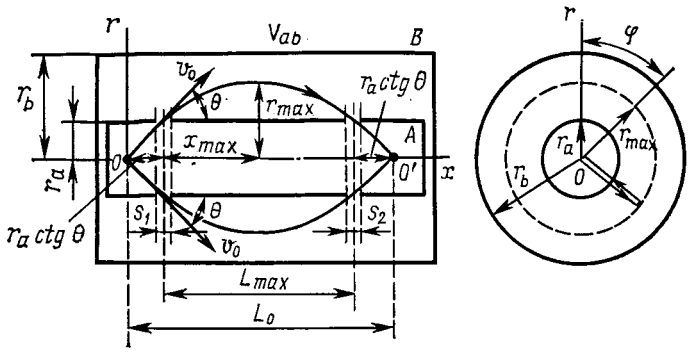


Рис. 2.2

Уравнения движения заряженной частицы, вылетевшей из точки O, лежащей на оси системы, в области между цилиндрами имеют вид

$$\begin{aligned} \ddot{r} &= e_i A_c / m_i r, \\ \ddot{x} &= 0. \end{aligned} \tag{2.15}$$

Здесь $A_c = V_{ab}/\ln(r_b/r_a)$ — постоянная цилиндрического анализатора при заданной разности потенциалов на обкладках.

Интеграл от (2.15) в интервале $r_a - r_b$ выражает закон сохранения энергии при движении заряженной частицы между цилиндрами A и B:

$$\frac{m_i \dot{r}^2}{2} - e_i A_c \ln \frac{r}{r_a} = \text{const}. \tag{2.16}$$

Учитывая, что $\dot{x} = v_0 \cos\theta$ и исключая из (2.16) время, получим

$$\frac{dr}{dx} = \left(C + \frac{1}{q^2} \ln \frac{r}{r_a} \right)^1 , \tag{2.17}$$

где $q = (E_0/e_i A_c)^{1/2} \cos\theta$.

Определив постоянную C из начальных условий

$$\left(\frac{dr}{dx}\right)_{t=0} = \operatorname{tg}\theta, \quad (r)_{t=0} = r_a, \quad (\dot{r})_{t=0} = v_0 \sin\theta, \tag{2.18}$$

вместо (2.17) получим

$$\frac{dr}{dx} = \left(\operatorname{tg}^2\theta + \frac{1}{q^2} \ln \frac{r}{r_a} \right)^{1/2} . \tag{2.19}$$

Приравнивая выражение (2.19) нулю, найдем поворотные точки траектории частицы:

$$r_{\max} = r_a \exp(p^2), \tag{2.20}$$

$$x_{\max} = 2r_a q \exp(p^2) \int_0^p \exp(-y^2)\, dy = 2r_a q e^{p^2} \Phi(p), \tag{2.21}$$

где $\Phi(p)$ выражается через интеграл вероятности $\operatorname{erf}(p)$:

$$\Phi(p) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(p), \tag{2.22}$$

$$p = (E_0/e_i A_c)^{1/2} \sin\theta.$$

Расстояние между источником O и его изображением O' теперь можно записать в виде

$$L(p) = 2x_{\max} + 2r_a \operatorname{ctg}\theta = 2r_a \operatorname{ctg}\theta\,[2pe^{p^2}\Phi(p) + 1]. \tag{2.23}$$

Плоское электростатическое зеркало, рассмотренное в предыдущем параграфе, является предельным случаем цилиндрического. При $r_a \to \infty$ и $(r_b - r_a) = \text{const}$ формулы (2.20)—(2.23) совпадают с соответствующими формулами для плоского зеркала. Цилиндрическое поле становится квазиплоским также в случае, когда $(r_b/r_a) \approx \approx 1$ и, следовательно, $\ln(r_b/r_a) \approx (r_b/r_a) - 1$. При этом формула (2.14) переходит в формулу для плоского поля $\mathscr{E} \approx V_{ab}/(r_b - r_a)$. Основное отличие между цилиндрическим и плоским полями состоит в том, что в цилиндрическом поле осуществляется пространственная фокусировка, причем с точностью до второго порядка по углу расходимости θ, хотя движение каждой отдельной частицы происходит по плоской кривой (все траектории частиц лежат в плоскостях, проходящих через ось симметрии анализатора).

Для того чтобы показать это, разложим величину $L(p)$ в ряд Тейлора по малым параметрам $\Delta\theta$ и $\Delta\varepsilon = \Delta E/E_0$:

$$L(p) = L_0 + \frac{\partial L}{\partial \theta}\Delta\theta + \frac{\partial L}{\partial E_0}\Delta\varepsilon + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 L}{\partial \theta^2}(\Delta\theta)^2 + \frac{\partial^2 L}{\partial\theta \partial E_0}\Delta\theta\Delta\varepsilon + \ldots \tag{2.24}$$

Приравнивая нулю коэффициент $\partial L/\partial\theta$ при $\Delta\theta$, получим условие фокусировки первого порядка:

$$\operatorname{tg}^2\theta = \frac{2p^2 + 4p^3 e^{p^2}\Phi(p) - 1}{1 + 2pe^{p^2}\Phi(p)}, \tag{2.25}$$

которое удовлетворяется при $\theta = 42°20'$ и $p = 0{,}77$. При этом достигается также фокусировка с точностью до второго порядка, т. е. при указанном угле θ близким к нулю оказывается и коэффициент $\partial^2 L/\partial\theta^2$ при $(\Delta\theta)^2$. При других углах θ существует только фокус первого порядка. Расстояние между точками O и O' при $\theta = 42°20'$ равно $L_0 = 6{,}12 r_a$, а максимальное удаление частиц от оси $r_{\max} = 1{,}81 r_a$, т. е. $r_{\max} \approx 0{,}3 L_0$.

Цилиндрическое электростатическое зеркало с углом влета $\theta \approx \approx 42°20'$ используется в электронной спектроскопии в качестве

энергоанализатора с высокими разрешающей способностью и светосилой.

Источник заряженных частиц может не совпадать с осью цилиндров. При этом в отличие от рассмотренного цилиндрического анализатора частицы имеют отличный от нуля момент количества движения относительно оси системы. Наибольший практический

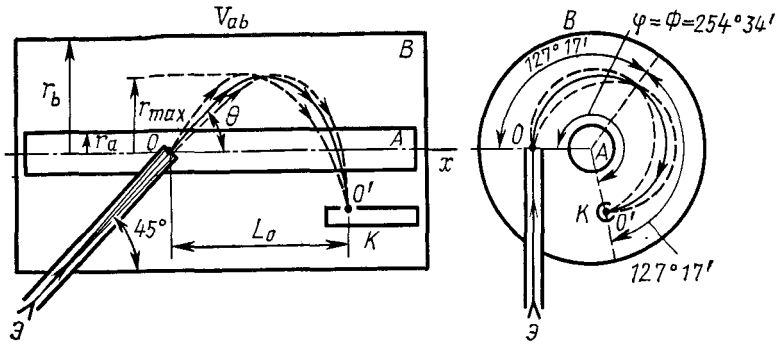


Рис. 2.3

интерес представляют следующие два случая. В первом из них пучок частиц, введенный в середину промежутка между цилиндрами под углом $\theta=45°$ к их оси, движется по винтовой линии (спирали) вокруг внутреннего цилиндра (рис. 2.3). В цилиндрической системе координат (x, r, φ) уравнения спирали имеют вид

$$r=r_0, \quad x=p_c\varphi, \qquad (2.26)$$

где r_0 — радиус спирали; p_c — диаметральный шаг спирали, равный линейному шагу Δx_0, деленному на 2π.

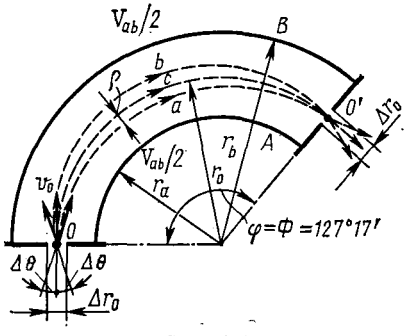


Рис. 2

Расчет показывает, что слегка расходящийся пучок заряженных частиц, вылетевший из точки O, на спирали вновь фокусируется в некоторой точке O' после поворота на угол $\Phi\approx 254°(\pi\sqrt{2})$. Изменение положения фокуса вдоль оси x при изменении энергии частиц на ΔE (хроматическое смещение Δx) определяется формулой

$$\Delta x=\pi\sqrt{2}\,r_{max}\Delta\varepsilon=L_{max}\Delta\varepsilon, \qquad (2.27)$$

где $\Delta\varepsilon=\Delta E/E_0$.

Величина $L_{max}=\pi\sqrt{2}r_{max}=4{,}42r_{max}$ представляет собой проекцию траектории частицы на ось x (расстояние между входной и выходной щелями). Анализатор такого типа, предложенный Д. Га-

бором, может быть использован для анализа энергетических спектров заряженных частиц.

Энергоанализатор Юза — Рожанского. Во втором случае пучок частиц также вводится в середину между цилиндрами, но под прямым углом θ к оси цилиндров (рис. 2.4). При этом траектории частиц близки к дугам окружностей. Условием движения заряженной частицы по дуге окружности радиуса r является равенство электрической и центробежной сил:

$$m_i v_0^2/r = e_i \mathscr{E}(r). \tag{2.28}$$

Дифференциальное уравнение движения заряженной частицы в полярной системе координат имеет вид

$$\ddot{r} - r\dot{\varphi}^2 = \frac{e_i}{m_i}\mathscr{E}(r) = \frac{e_i}{m_i}\frac{A_c}{r}. \tag{2.29}$$

Вводя переменную $u = r_0/r$, уравнение (2.29) можно преобразовать к виду

$$\frac{d^2u}{d\varphi^2} + u = \frac{B^2}{u}, \tag{2.29а}$$

где $B^2 = e_i A_c/m_i v^2 = e_i A_c/m_i v_0^2 \cos^2 \Delta\theta$.

Начальными условиями при $\varphi = 0$ являются: $u = 1$ и $du/d\varphi = -\operatorname{tg} \Delta\theta$. Уравнение (2.29а) можно решить методом последовательных приближений или численным методом с помощью ЭВМ.

В первом приближении траектория частиц в конденсаторе Юза — Рожанского выражается следующим образом:

$$u = (1 - B)\cos\sqrt{2}\,\varphi \pm \frac{\operatorname{tg}(\Delta\theta)}{\sqrt{2}}\sin\sqrt{2}\,\varphi + B, \tag{2.30}$$

т. е. отличается от круговой.

Условием фокусировки слегка расходящегося пучка частиц является периодичность функции $u(\varphi)$. Из (2.30) следует, что функция $u(\varphi)$ будет периодически зависеть от φ, если

$$\operatorname{tg}|\Delta\theta|\frac{\sin\sqrt{2}\varphi}{\sqrt{2}} = 0. \tag{2.31}$$

Так как $\operatorname{tg}|\Delta\theta| \neq 0$, то на основании (2.31) угол фокусировки $\varphi = \Phi = \pi/\sqrt{2} = 127°17'$. Иными словами, две частицы с одинаковой начальной скоростью v_0, влетевшие в цилиндрический конденсатор в точке $u = 1$ соответственно под углами $+\Delta\theta$ и $-\Delta\theta$ к основной траектории, вновь пересекаются в точке $u = r_0/r_1$, пролетев секторный угол, равный 127°17′. Это вдвое меньше угла фокусировки Φ при движении частиц по спиральной траектории в энергоанализаторе Д. Габора (см. рис. 2.3).

Из (2.30) следует, что при $\varphi = \Phi$

$$u = 2B - 1. \tag{2.32}$$

Отсюда с учетом постоянной B получим

$$r_1 = r_0 \left[2 \left(\frac{eA_c}{2E_{01}} \right)^2 - 1 \right]^{-1}, \tag{2.33}$$

где $E_{01} = m_i v_{01}^2/2$.

Если $eA_c/2E_{01} = 1$, то частица будет двигаться по окружности радиуса r_0. Как вытекает из (2.33), частица с энергией $E_{02} = E_{01} \times (1 + \Delta\varepsilon)$, где $\Delta\varepsilon = (\Delta E/E_0) \ll 1$, после отклонения на угол $\Phi = 127°17'$ попадет в точку с координатой, отличающейся от r_0 на величину

$$\Delta r = r_0 \left[1 - \frac{1}{2 \left(\frac{e_i A_c}{2E_{02}} \right)^{1/2} - 1} \right] \approx -r_0 \Delta\varepsilon. \tag{2.34}$$

Знак минус здесь означает, что отклонение от условия (2.28) вызывает сдвиг точки выхода частиц из конденсатора к его оси независимо от знака $\Delta\varepsilon$. Величина этого сдвига Δr, как это видно из (2.34), пропорциональна $\Delta\varepsilon$ и зависит от радиуса анализатора r_0. Коэффициент пропорциональности между величиной смещения изображения входной щели Δr и относительным изменением энергии частицы $\Delta\varepsilon$ в электронной (корпускулярной) оптике называют *линейной дисперсией анализатора по энергии* D_E:

$$D_E = \Delta r/\Delta\varepsilon. \tag{2.35}$$

Таким образом, для энергоанализатора Юза—Рожанского $D_E = r_0$. Для плоского электростатического зеркала $D_E = L_{max}$ (L_{max} — расстояние между щелями). Как показывает расчет, линейная дисперсия цилиндрического электростатического зеркала $D = 0{,}91\, L_0$, где L_0—расстояние между источником и приемником частиц (см. рис. 2.2).

В первом приближении разрешение анализатора Юза—Рожанского

$$\Delta E_{min}/E_0 \approx \Delta r_0/r_0, \tag{2.36}$$

где Δr_0—ширина щелей.

Если получить решение уравнения (2.29) во втором приближении, то можно вычислить аберрационный коэффициент Δr_a, связанный с разбросом $\pm\Delta\theta$ частиц по углам влета:

$$\Delta r_a = 4 r_0 (\Delta\theta)^2/3. \tag{2.37}$$

Величина Δr_a характеризует качество фокусировки расходящегося пучка частиц. При бесконечно узкой прямоугольной входной щели величина Δr_a будет характеризовать ширину линии изображения в фокальной плоскости. Например, при $r_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ м и $\Delta\theta = 0{,}05$ рад ($\sim 3°$) $\Delta r_a \approx 150$ мкм. Для того чтобы светосила анализатора была достаточно большой, ширина выходной щели Δr_0 должна быть не меньше Δr_a. С учетом аберрационного размытия разрешение анализатора Юза—Рожанского во втором приближении

$$\frac{\Delta E_{min}}{E_0} = \frac{\Delta r_0}{r_0} + \frac{4}{3} (\Delta\theta)^2. \tag{2.38}$$

Если входная и выходная щели имеют различную ширину (Δr_1 и Δr_2) и существует некоторая неаксиальность обкладок конденсатора, которую можно охарактеризовать величиной $\Delta d/\bar{d}$, то выражение для разрешения принимает вид

$$\frac{\Delta E_{\min}}{E_0} = \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{r_0} + \frac{4}{3}(\Delta\theta)^2 + \frac{\Delta d}{\bar{d}}, \qquad (2.39)$$

где $\bar{d}$—среднее расстояние между обкладками ($\bar{d} = \overline{r_b - r_a}$).

Условие фокусировки слабо расходящегося пучка заряженных частиц в конденсаторе Юза—Рожанского можно получить несколько иным путем.

С учетом постоянства секторной скорости $v_\sigma = r^2\dot{\varphi}/2$ заряженной частицы, движущейся по плоской кривой, $\omega r^2 = \omega_0 r_0^2$. При этом уравнение движения (2.29) можно записать в виде уравнения гармонического осциллятора:

$$\ddot{\rho} + 2\omega_0^2\rho = 0, \qquad (2.40)$$

где $\rho = r - r_0$; $\omega = \dot{\varphi}$—угловая частота обращения частицы вокруг электрода A.

Это означает, что с точностью до первой степени малой величины ρ ее изменение в зависимости от угла φ происходит по синусоидальному закону $\rho \sim \sin(\omega_0 t + \varphi)$ с периодом

$$T_\rho = \frac{\pi\sqrt{2}}{\omega_0}. \qquad (2.41)$$

Прохождению частицы между фокусами O и O' соответствует половина этого периода. При этом фазовый угол φ при повороте частицы вокруг оси изменяется от 0 до $\Phi = \omega_0 T_\rho/2 = \pi/\sqrt{2} = 127°17'$. В анализаторе Габора, где частица движется по пространственной кривой, уравнение движения в спиральных координатах также можно представить уравнением гармонического осциллятора. При этом решение периодично с тем же периодом T_ρ, что и в конденсаторе Юза—Рожанского, а фазовый угол, соответствующий фокусировке частиц, $\Phi = \omega_0 T_\rho = 254°34'$.

Так как в цилиндрическом анализаторе электрическое поле обладает радиальной симметрией, т. е.

$$\mathscr{E} = -dV/dr, \qquad (2.42)$$

то в соответствии с (2.28)

$$dr/r = -dV/2V_0, \qquad (2.43)$$

где $|e_i|V_0 = m_i v_0^2/2$.

Интегрируя (2.43), получим

$$V_\Phi = 2V_0 \ln(r_b/r_a). \qquad (2.44)$$

Здесь $V_\Phi = V_a - V_b$—разность потенциалов, соответствующая фокусировке частиц.

Таким образом, изменяя $V_ф$, можно фокусировать на выходную щель заряженные частицы с определенной энергией $E_0 = e_i V_0$ [ср. выражение (2.44) с формулой (2.9)]. Краевые поля, сосредоточенные у входной и выходной щелей, могут исказить траекторию частицы в цилиндрическом конденсаторе, если не принять соответствующих мер. В частности, необходимо, чтобы центральная траектория OcO' лежала на эквипотенциальной цилиндрической поверхности, соответствующей нулевому потенциалу. Для этого достаточно подать на электроды A и B потенциалы, равные соответственно $\pm V_ф/2$, а входную и выходную щель заземлить.

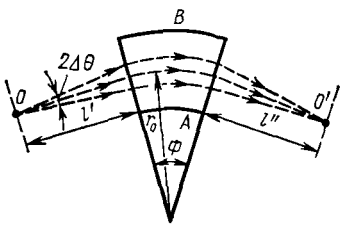


Рис. 2.5

Энергоанализатор Юза—Рожанского широко используют для изучения распределения по энергиям нерелятивистских потоков заряженных частиц. В одном из первых приборов для сепарации частиц по массам — масс-спектрометре Бейнбриджа—Джордана (1936) с фокусировкой — цилиндрический 127-градусный анализатор был использован в качестве диспергирующего элемента в комбинации с секторным магнитным полем для получения высокой разрешающей способности $m_i/\Delta m_{\min}$ и большой линейной дисперсии $\Delta l/(\Delta A/A)$ (Δl — расстояние между положением фокусов частиц с атомными весами A и $A+\Delta A$).

Следует иметь в виду, что фокусирующими и дисперсионными свойствами обладает не только цилиндрический анализатор с $\Phi = 127°17'$, но и секторный анализатор с любым значением Φ, если выполнено следующее соотношение, связывающее радиус траектории частицы r_0, расстояния l' и l'' от источника O до входа в анализатор и от выхода из анализатора до изображения O':

$$(l'-g)(l''-g) = r_0^2/2\sin^2\sqrt{2}\Phi, \qquad (2.45)$$

где $g = r_0 \operatorname{ctg}\sqrt{2}\Phi/\sqrt{2}$.

Такая система аналогична оптической линзе с фокусным расстоянием $f = r_0/\sqrt{2}\sin\sqrt{2}\Phi$ в сочетании с призмой, имеющей преломляющий угол $\Phi\sqrt{2}$ (рис. 2.5). Величина g есть расстояние от фокуса эквивалентной линзы до границы секторного поля. Секторное электростатическое поле с $\Phi < 127°$ (обычно выбирают значения $\Phi = 90°$ или $60°$) часто применяют в селекторах потоков заряженных частиц как для монохроматизации этих потоков, так и для анализа их энергетических спектров. Однако светосила таких приборов мала, так как они обладают способностью фокусировать частицы, движущиеся лишь в одной плоскости.

§ 2.3. ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ В СФЕРИЧЕСКОМ ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Сферический дефлектор. Рассмотрим условия движения заряженных частиц в поле сферического конденсатора. Напряженность поля в этом случае обратно пропорциональна квадрату радиуса:

$$\mathscr{E}(r) = \frac{r_a r_b V_{ab}}{r^2 (r_b - r_a)} = \frac{A_s}{r^2}, \tag{2.46}$$

где r_a и r_b — радиусы соответственно внутренней и внешней сфер; V_{ab} — разность потенциалов между этими электродами.
При $r_a \ll r_b$ формула (2.46) принимает вид

$$\mathscr{E}(r) = r_a V_{ab}/r^2. \tag{2.47}$$

Вблизи внутренней сферы, т. е. при $r \approx r_a$, поле оказывается обратно пропорциональным радиусу этой сферы:

$$\mathscr{E}(r_a) \approx V_{ab}/r_a. \tag{2.48}$$

При $r_b \approx r_a$ из (2.46) вновь получается формула для плоского анализатора: $\mathscr{E} \approx V_{ab}/(r_b - r_a)$.

Траектории заряженных частиц, влетающих в сферическое поле под углами к силовым линиям, близкими к прямым, и обладающих соответствующей энергией, будут представлять собой окружности, которые вновь сходятся приблизительно в одной точке O' на оси системы после отклонения частиц на 180° (рис. 2.6). Уравнения движения заряженной частицы в полярной системе координат имеют вид

$$\ddot{r} - r\dot{\varphi} = \frac{e_i}{m_i}\mathscr{E}(r) = \frac{e_i}{m_i}\frac{A_s}{r^2}, \tag{2.49}$$

$$\frac{d}{dt}(m_i r^2 \dot{\varphi}) = 0. \tag{2.50}$$

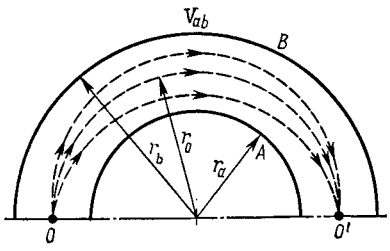


Рис. 2.6

Законы сохранения энергии и момента количества движения частицы получают интегрированием уравнений (2.49) и (2.50) в интервале от r_a до r:

$$\frac{m_i}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}) = \frac{m_i v_0^2}{2} + e_i A_s \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_a}\right), \tag{2.51}$$

$$m_i r^2 \dot{\varphi} = P = \text{const}. \tag{2.52}$$

Сделав в (2.49) подстановку $u = r^{-1}$, получим уравнение движения в виде

$$d^2u/d\varphi^2 + u = C_s^2/\mathrm{k}^2, \tag{2.53}$$

где $C_s^2 = e_i A_s/m_i = r_0 v_0^2$, $\mathrm{k} = P/m_i = r^2\dot{\varphi} = rv = \text{const}$.

В отличие от уравнения (2.29) для цилиндрического поля уравнение (2.52) может быть легко проинтегрировано. При этом получим

$$u = B\cos\varphi + D\sin\varphi + C_s^2/k^2, \tag{2.54}$$

где B и D — постоянные, определяемые из граничных условий.

Для примера рассмотрим сферическое поле с секторным углом $\Phi < 180°$ (рис. 2.7). Источник O' и приемник O'' частиц при этом располагаются в областях I и II, свободных от поля. Пусть заряженная частица со скоростью v_0 попадает в сферическое поле под прямым углом к силовым линиям. Условием движения заряженной частицы по круговой орбите является равенство центробежной и электрической сил, действующих на частицу:

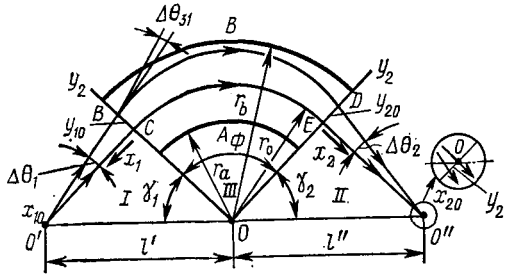


Рис. 2.7

$$\frac{m_i v_0^2}{r}\left(1 - \frac{\Delta r}{r}\right) = e_i \mathscr{E}(r). \tag{2.55}$$

Здесь $\Delta r = r - r_0$; $r_0 = (r_a + r_b)/2$ — средний радиус отклоняющих пластин.

Подставив (2.46) в (2.55), получим выражение для фокусирующего потенциала:

$$V_\Phi = V_0 (r_b/r_a - r_a/r_b). \tag{2.56}$$

На пластины A и B при этом нужно подавать потенциалы

$$V_a = 2V_0 (1 - r_0/r_a), \tag{2.57}$$

$$V_b = 2V_0 (1 - r_0/r_b). \tag{2.57а}$$

Траекторию $O'CEO''$ будем называть основной (нормальной) траекторией. Найдем теперь уравнение траектории $O'BDO''$ для частицы, влетающей из области I в область III под небольшим углом $\Delta\theta_1$ к основной траектории. При $\Delta\theta_1 \to 0$ уравнение траектории частицы в области I имеет вид прямой:

$$y_1 = (x_{10} - x_1)\,\Delta\theta_1, \tag{2.58}$$

где x_1 и y_1 — декартовы координаты с началом координат в точке $C\,(r = r_0)$; x_{10} — абсцисса источника частиц (точка O').

Скорость частиц в области I

$$v_1 = v_0 (1 + \beta), \tag{2.59}$$

где $\beta = (\Delta v/v_0) \ll 1$ характеризует разброс частиц по скоростям.

В области III скорость частиц изменяется и с точностью до членов первого порядка малости оказывается равной

$$v_{31} = v_0 (1 + \beta - y_{10}/r_0). \tag{2.60}$$

Угол $\Delta\theta_{31}$ отклонения траектории частицы на границе областей *I* и *III* является величиной второго порядка малости, и в первом приближении им можно пренебречь. Пренебрегая и другими величинами второго порядка малости, из закона сохранения момента количества движения получим

$$r^2\dot{\varphi} = rv = r_0(1 + y_{10}/r_0)\, v_{31} \approx r_0 v_0 (1+\beta). \tag{2.61}$$

Вводя новую переменную

$$\rho = (r_0 u)^{-1} - 1 = (r/r_0) - 1 \tag{2.62}$$

и учитывая, что в уравнении (2.53) $(C_s/k)^2 = (r_0 v_0)^2/(rv)^2$, траекторию частицы в области *III* в принятом приближении можно выразить формулой

$$\rho(\varphi) = 2\beta - r_0 (B\cos\varphi + D\sin\varphi). \tag{2.63}$$

Используя граничные условия при $\varphi = 0$ и найдя постоянные B и D, получим

$$\rho(\varphi) = 2\beta + \Delta\theta_1 \sin\varphi + [(\Delta\theta_1 x_{10}/r_0) - 2\beta]\cos\varphi. \tag{2.64}$$

Из области *III* в область *II* частица входит при значении координаты

$$y_{20} = r_0\rho(\Phi) = r_0\{\Delta\theta_1 \sin\Phi + [(\Delta\theta_1 x_{10}/r_0) - 2\beta]\cos\Phi\}. \tag{2.65}$$

Угол $\Delta\theta_2$ схождения пучка в области *II* можно определить, дифференцируя (2.64) по $d\varphi$ и положив $\varphi = \Phi$:

$$\Delta\theta_2 = -d\rho/d\varphi = \Delta\theta_1\cos\Phi + [(\Delta\theta_1 x_{10}/r_0) - 2\beta]\sin\Phi. \tag{2.66}$$

Уравнение траектории в области *II* имеет вид

$$y_2 = y_{20} - \Delta\theta_2 x_2 = r_0\{\Delta\theta_1\sin\Phi + [(\Delta\theta_1 x_{10}/r_0) - 2\beta]\cos\Phi + 2\beta\} + \\ + x_2\{\Delta\theta_1\cos\Phi - [(\Delta\theta_1 x_{10}/r_0) - 2\beta]\sin\Phi. \tag{2.67}$$

Условием фокусировки слегка расходящегося пучка частиц в точке O'' с координатами $x_2 = x_{20}$ и $y_2 = 0$ является независимость y_2 от $\Delta\theta_1$. Отсюда получим

$$r_0(x_{10} + x_{20}) = (x_{10}x_{20} - r_0^2)\operatorname{tg}\Phi. \tag{2.68}$$

Как видно из рис. 2.7,

$$x_{10}/r_0 = \operatorname{tg}\gamma_1, \quad x_{20}/r_0 = \operatorname{tg}\gamma_2. \tag{2.69}$$

Уравнение (2.68) при учете (2.69) можно переписать в виде

$$(\operatorname{tg}\gamma_1 + \operatorname{tg}\gamma_2)/(1 - \operatorname{tg}\gamma_1\operatorname{tg}\gamma_2) = -\operatorname{tg}\Phi. \tag{2.70}$$

Это возможно лишь при условии

$$\gamma_1 + \Phi + \gamma_2 = \pi, \tag{2.71}$$

которое позволяет находить положение сопряженных точек O', O и O'' в случае секторного сферического поля. Как следует из (2.71),

для сферического дефлектора в отличие от цилиндрического поля (см. рис. 2.5) источник частиц O', центр сфер O и изображение O'' должны лежать на одной прямой. Другим отличием является возможность пространственной фокусировки частиц: в сферически симметричном поле условие фокусировки (2.71) выполняется для частиц, движущихся в любой плоскости, проходящей через прямую $O'OO''$, а не только в единственной плоскости, перпендикулярной образующим цилиндра. Это обусловливает высокую светосилу сферического энергоанализатора.

Вычислим величину линейной дисперсии по энергиям для сферического энергоанализатора. Отклонение частиц со скоростью $v_1 = v_0(1+\beta)$ от точки O'', являющейся фокусом для частиц со скоростью v_0, определяется выражением (2.67) с учетом условия фокусировки (2.68):

$$y_2 = 2\beta r_0 [1 - \cos\Phi + (x_{20}/r_0)\sin\Phi]. \tag{2.72}$$

Учитывая (2.69) и (2.71), выражение (2.72) можно записать в виде

$$y_2 = 2\beta r_0 (1 + \cos\gamma_1/\cos\gamma_2), \tag{2.73}$$

или

$$y_2 = 2\beta r_0 (1 + l''/l'), \tag{2.73а}$$

где l' и l'' — соответственно расстояния от центра сфер O до источника частиц O' и изображения O''. Так как $\beta = \Delta v/v_0 = \Delta\varepsilon/2 = \Delta E/2E_0$, то

$$D_E = y_2/\Delta\varepsilon = r_0[1 + l''/l']. \tag{2.74}$$

При $l' = l''$ дисперсия по энергии $D_E = 2r_0$. Чтобы получить выражение для *приведенной линейной дисперсии*

$$\delta_E = D_E/|\Delta l_a|, \tag{2.75}$$

необходимо провести вычисление аберраций Δl_a с точностью до $(\Delta\theta)^2$. Тогда величина аберрационного уширения

$$\Delta l_a = -r_0 (\Delta\theta_1)^2 [l''/l' + (l'/l'')^2]. \tag{2.76}$$

Минус означает, что частицы, вылетающие под углами $\pm\Delta\theta$ к основной траектории, в области фокуса O'' смещаются в сторону отрицательных значений y_2, т. е. проходят ниже точки O'' (см. рис. 2.7). Подставив (2.74) и (2.76) в (2.75), получим выражение для приведенной линейной дисперсии (разрешающей способности R) энергоанализатора с точечным источником *):

$$R \equiv \delta_E = (1 + l''/l')/(\Delta\theta)^2 [l''/l' + (l'/l'')^2]. \tag{2.77}$$

При симметричном расположении источника и приемника ($l' = l''$) $\delta_E = (\Delta\theta)^{-2}$, при $l' = l''/2$ $\delta_E = 4/3\,(\Delta\theta)^2$. Таким образом, удельная дисперсия сферического энергоанализатора превышает соответст-

*) Если размеры источника частиц не превышают $r_0(\Delta\theta)^2$, то уширение линии изображения будет того же порядка, что и аберрационное уширение $|\Delta l_a|$. Еще одним источником уширения может быть неидеальная концентричность сфер.

вующую величину для конденсатора Юза—Рожанского ($\delta_E = 3/4(\Delta\theta)^2$) и плоского электростатического зеркала ($\delta_E = 1/2(\Delta\theta)^2$). Так как сферический энергоанализатор обладает высокой светосилой, он находит широкое применение в электронной спектроскопии, а также в качестве монохроматора потоков заряженных частиц, обладающего высоким пропусканием.

Сферический энергоанализатор с задерживающим полем. Электрическое поле между двумя концентрическими сферами используют для анализа заряженных частиц по полным энергиям в сферическом конденсаторе П. И. Лукирского (рис. 2.8). При этом вся поверхность внутренней сферы (или ее часть) является источником частиц (эмиттером). Конденсатор П. И. Лукирского представляет собой простой и в то же время наиболее универсальный анализатор с задерживающим полем, в котором заряженные частицы с определенной энергией $E_0 = m_i v_0^2/2$ либо преодолевают потенциальный барьер $e_i V_{ab}$ (при $E_0 > |e_i V_{ab}|$) и попадают на поверхность внешней сферы, являющуюся коллектором частиц, либо отражаются от барьера (при $E_0 < |e_i V_{ab}|$) и возвращаются на поверхность источника. Задача о движении заряженной частицы, вылетевшей из внутренней сферы в сферическом конденсаторе, сводится к решению кеплеровой задачи о движении частицы в сферически симметричном кулоновском поле. Орбиты частиц в поле центральной силы, как известно, представляют собой кривые второго порядка (конические сечения), лежащие в плоскостях, проходящих через центр сил (эллипс, окружность, гипербола, парабола, пара прямых).

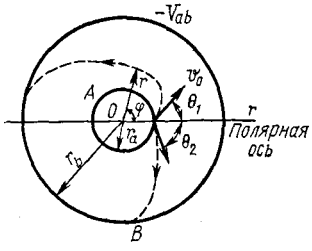


Рис. 2.8

В начальный момент влета частицы в поле ($t = 0$) ее координаты совпадают с координатами точки пересечения полярной оси с поверхностью внутренней сферы: $r_0 = r_a$, $\varphi_0 = 0$. При этом составляющие скорости частицы

$$\dot{r}_0 = v_0 \cos\theta, \tag{2.78}$$

$$\dot{\varphi}_0 = (v_0 \sin\theta)/r_a. \tag{2.79}$$

В полярной системе координат кривые второго порядка описываются уравнением

$$r = q/(1 + e\cos\varphi), \tag{2.80}$$

где q — параметр кривой; e — эксцентриситет кривой, полюс которой расположен в фокусе, а полярная ось направлена от фокуса к ближайшей вершине.

При движении заряженной частицы в кулоновском поле сферического конденсатора

$$r = q/[1 + Cq\cos(\varphi - \varphi_0)], \tag{2.81}$$

где C и φ_0 — постоянные, причем $Cq \approx e$, а параметр кривой

$$q = P^2 (r_b - r_a)/e_i m_i r_a r_b V_{ab} = P^2/e_i m_i A_s. \qquad (2.82)$$

Если азимутальный угол φ отсчитывать от такого положения радиус-вектора $\mathbf{r}$, при котором он имеет минимальное значение, то постоянная $\varphi_0 = 0$. Постоянная C может быть определена из начальных условий (2.78), (2.79) и граничных условий:

$$C = \frac{m_i}{P}\left[v_0^2 - \frac{2e_i A_s}{m_i r_a} + \left(\frac{e_i A_s}{P}\right)^2\right]^{1/2}. \qquad (2.83)$$

Таким образом, эксцентриситет траектории частицы в сферическом конденсаторе П. И. Лукирского

$$e = \left[1 + \frac{P^2 v_0^2}{e_i^2 A_s^2}\left(1 - \frac{2e_i A_s}{m_i r_a v_0^2}\right)\right]^{1/2}. \qquad (2.84)$$

Размеры сферического конденсатора и напряженность задерживающего поля удобно характеризовать безразмерными параметрами:

$$\rho = (r_b - r_a)/r_b, \quad \varepsilon = 2e_i V_{ab}/m_i v_0^2 = e_i V_{ab}/E_0.$$

С учетом обозначений и формул (2.52), (2.79) выражение для эксцентриситета (2.84) принимает вид

$$e = \left[1 + \frac{4\rho^2}{\varepsilon^2}\left(1 - \frac{\varepsilon}{\rho}\right)\sin^2\theta\right]^{1/2}. \qquad (2.85)$$

Как видно из этого выражения, при $\rho > \varepsilon$ $e > 1$ и траекторией заряженной частицы является *гипербола*. При $\rho = \varepsilon$ эксцентриситет $e = 1$ и траекторией частицы является *парабола*. В случае $\rho < \varepsilon$, $e < 1$ траектория частицы представляет собой *эллипс*. Если $\rho \neq \varepsilon$, но частица вылетает точно вдоль полярной оси ($\theta = 0$), то $P = 0$ и $C = 1$. Траекторией частицы при этом является прямая или пара прямых (так называемая распадающаяся кривая второго порядка). Если траекторией частицы является гипербола или парабола, то частица попадет на внешнюю сферу (коллектор) при любом угле вылета θ, так как обе орбиты в принципе пересекаются с коллектором B. При движении по эллипсу величина радиус-вектора, проведенного к афелию $r_{аф}$, будет зависеть от угла θ. Как следует из (2.81), при $\varphi = \pi$ расстояние до афелия

$$r_{аф} = q/(1 - e) = \varepsilon r_a (1 + e)/2 (\varepsilon - \rho). \qquad (2.86)$$

Величина e согласно (2.85) убывает с ростом θ от 0 до $\pi/2$. При этом убывает и $r_{аф}$. При $\theta = \pi/2$

$$e = (2\rho/\varepsilon) - 1, \qquad (2.87)$$

а расстояние до афелия минимально:

$$(r_{аф})_{min} = r_b (\rho - \rho^2)/(\varepsilon - \rho). \qquad (2.88)$$

Частицы достигают внешней сферы, если $(r_{аф})_{min} \geqslant r_b$. Это возможно лишь при условии $\varepsilon \leqslant (2\rho - \rho^2)$. Кроме того, в соответ-

ствии с законом сохранения энергии ни одна частица не достигнет коллектора, если задерживающий потенциал таков, что $\varepsilon \geqslant 1$ (т. е. $|e_i V_{ab}| \geqslant E_0 = m_i v_0^2/2$). Энергетический интервал ΔE, в котором ток на коллектор для монохроматического пучка частиц с начальной энергией E_0 падает от максимального значения i_{max} до нуля, соответствует следующему интервалу изменения ε:

$$1 \geqslant \varepsilon \geqslant (2\rho - \rho^2). \tag{2.89}$$

Например, при $(r_b/r_a) = 10$ $\rho = (r_b - r_a)/r_b = 0{,}9$ и условие (2.89) принимает вид

$$1 \leqslant \varepsilon \leqslant 0{,}99. \tag{2.90}$$

Это означает, что при высоте потенциального барьера $|e_i V_{ab}| = 0{,}99\ E_0$ все частицы достигнут коллектора, а при $|e_i V_{ab}| = E_0$ ни одна частица не попадет на внешнюю сферу.

Подставляя выражение (2.85) для e в (2.86), можно определить предельный угол вылета $\theta_{пред}$, при котором $r_{аф} = r_b$:

$$\sin^2 \theta_{пред} = (1 - \varepsilon)/(1 - \rho)^2. \tag{2.91}$$

Все частицы, вылетающие под углом $\theta < \theta_{пред}$, достигнут коллектора B, а частицы, для которых $\theta > \theta_{пред}$, возвратятся на сферу A. Предположим, что сфера A испускает равномерно распределенный по углам θ монохроматический поток частиц с энергией E_0. Тогда в плоскости рисунка (как и в любой плоскости, проходящей через центр сфер) в интервале от θ до $\theta + d\theta$ величина тока будет равна

$$di_a = i_0 \sin\theta\, d\theta, \tag{2.92}$$

где i_0 — полный ток частиц, летящих в данной плоскости.

Во внешней сфере B будет проходить ток

$$i_b = i_0 \int_0^{\theta_{пред}} \sin\theta\, d\theta = i_0 (1 - \cos\theta_{пред}). \tag{2.93}$$

Подставив сюда $\theta_{пред}$ из (2.91), получим зависимость тока на коллекторе от задерживающего напряжения на нем (так называемую *кривую задержки*):

$$i_b(\varepsilon)/i_0 = 1 - [1 - (r_b/r_a)^2 (1 - \varepsilon)]^{1/2}. \tag{2.94}$$

Это выражение справедливо лишь в области изменения ε, определяемой неравенством (2.90). График зависимости $i_b(\varepsilon)$ при различных значениях r_b/r_a (*1* — ∞; *2* — 10; *3* — 5; *4* — 3; *5* — 2) приведен на рис. 2.9.

Относительное разрешение сферического конденсатора П. И. Лукирского можно записать в виде

$$\frac{\Delta E_{min}}{E_0} = \frac{E_0 - |e_i V_{ab}^*|}{E_0} = 1 - \varepsilon^*, \tag{2.95}$$

где V^*_{ab} — задерживающий потенциал на коллекторе, при котором отношение $i_b(\varepsilon)/i_0$ становится меньше единицы.

Из (2.91) следует, что

$$1-\varepsilon^* = (1-\rho)^2 \sin^2 \theta_{\text{пред}}. \tag{2.96}$$

Поскольку по определению $(1-\rho) = r_a/r_b$,

$$\frac{\Delta E_{\min}}{E_0} = \left(\frac{r_a}{r_b}\right)^2 \sin^2 \theta_{\text{пред}}. \tag{2.97}$$

При достаточно малом значении отношения r_a/r_b величину $\Delta E_{\min}$ можно сделать сколь угодно малой даже при $\theta_{\text{пред}} \to 90°$. Обычно в случае сферического конденсатора стремятся к тому, чтобы $(r_a/r_b) \leqslant 1/10$. Если $(r_a/r_b) \approx 1$, т. е. $\Delta E_{\min} \approx E_0 \sin^2 \theta_{\text{пред}}$, то высокое

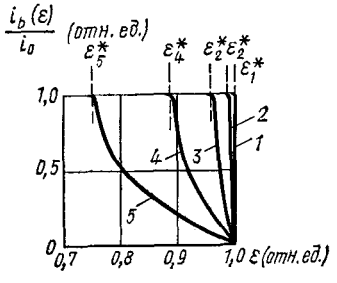


Рис. 2.9

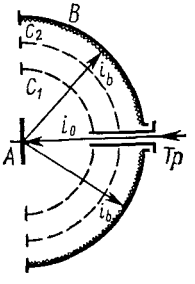


Рис. 2.10

разрешение ($\Delta E_{\min} \ll E_0$) может быть достигнуто только для частиц, влетающих в область задерживающего поля вдоль полярной оси (при $\theta_{\text{пред}} \to 0$). Поскольку полярную ось сферического конденсатора можно провести через любой радиус, конденсатор с $(r_a/r_b) \approx 1$ пригоден для анализа широкого радиально разлетающегося потока заряженных частиц.

Это обстоятельство используют в так называемом квазисферическом энергоанализаторе с задерживающим полем, локализованным между двумя полусферическими сетками C_1 и C_2, первая из которых непосредственно соединяется с электродом A (рис. 2.10). Для введения первичного пучка в анализатор обычно применяют коллиматорную трубку $Тр$. Очевидно, при этом частицы, испытавшие рассеяние на угол, близкий к 180°, попадут снова в коллиматорную трубку и не будут проанализированы. Поэтому телесный угол, под которым виден вход в коллиматор из центра сферы, должен быть минимально возможным. Сетка C_2 в квазисферическом энергоанализаторе выполняет роль антидинатронной сетки, подавляющей эмиссию вторичных электронов с коллектора (поверхности сферы B). Для этого на электрон B подают положительный по отношению к сетке C_2 потенциал в несколько десятков вольт. «Провисание» электрического поля сквозь сетки, а также микрооптика неоднородного электрического поля, локализованного вблизи ячеек сеток, являются источником искажений исследуемых энергетичес-

ких спектров. Для вычисления разрешающей способности энергоанализатора с сетками необходимо знать максимальный угол, на который заряженные частицы рассеиваются ближним полем сеток. Этот угол зависит от скорости частиц, шага сеток и напряженности поля по обе стороны сеток.

Внутренняя поверхность металлического сферического электрода B может быть покрыта тонким слоем люминофора. В этом случае на экране можно наблюдать картины *дифракции медленных электронов*, упруго отраженных от монокристаллической мишени A (см. § 7.1 и 10.8).

§ 2.4. ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Электрическое дифференцирование кривых задержки. Если наряду с постоянным напряжением $V_{ab}=V^0_{ab}$ к задерживающему промежутку между электродами A и B (или между сетками C_1 и C_2 на рис. 1.10) приложить синусоидальное напряжение ΔV_{ab} с малой амплитудой ΔV_m:

$$\Delta V_{ab}=\Delta V_m \sin \omega t, \quad (2.98)$$

то ток i_b, протекающий в цепи коллектора B (или в объединенной цепи электродов B и C_2), наряду с постоянной составляющей i_{b0} будет содержать переменную составляющую Δi_b (рис. 2.11). Разложим функцию $i_b(V^0_{ab}+\Delta V_{ab})$ в ряд Тейлора по степеням малой величины ΔV_{ab} вблизи точки O, т. е. при $V_{ab}=V^0_{ab}$:

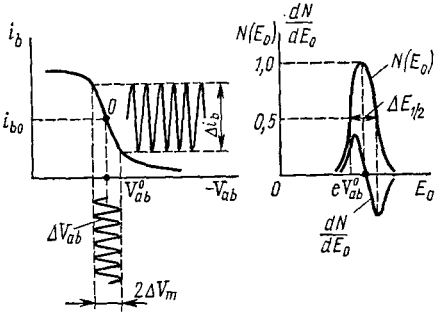


Рис. 2.11

$$i_b(V_{ab})=i_{b0}(V^0_{ab})+\Delta V_m (di_b/dV_{ab})_{V^0_{ab}} \sin \omega t+$$
$$+(\Delta V_m^2/4)(d^2 i_b/dV_{ab}^2)_{V^0_{ab}}(1-\cos 2\omega t)+$$
$$+(\Delta V_m^3/24)(d^3 i_b/dV_{ab}^3)_{V^0_{ab}}(3\sin \omega t-\sin 3\omega t)=\ldots. \quad (2.99)$$

Объединив в (2.99) коэффициенты при гармониках частоты ω, получим:

$$i_b(V_{ab})=[i_b(V_{ab})+(\Delta V_m^2/4)\, i_b''(V_{ab})+(\Delta V_m^4/64)\, i_b^{IV}(V_{ab})+$$
$$+(\Delta V_m^6/2304)\, i_b^{VI}(V_{ab})+\ldots]_{V^0_{ab}}+[\Delta V_m i_b'(V_{ab})+$$
$$+(\Delta V_m^3/8)\, i_b'''(V_{ab})+(\Delta V_m^5/192)\, i_b^{V}(V_{ab})+\ldots]\sin \omega t-$$
$$-[\Delta V_m^2/4)\, i_b''(V_{ab})+(\Delta V_m^4/48)\, i_b^{IV}(V_{ab})+$$
$$+(\Delta V_m^6/1536)\, i_b^{VI}(V_{ab})+\ldots]_{V^0_{ab}} \sin 2\omega t+\ldots \quad (2.100)$$

Видно, что выбрав амплитуду модулирующего электрического напряжения ΔV_m достаточно малой, из переменного тока $i_b(V_{ab})$

в цепи коллектора можно выделить (например, с помощью синхронного детектора) сигналы, пропорциональные первой или второй производной от кривой задержки, т. е. получить функцию распределения частиц по энергиям:

$$N(E_0) \backsim \Delta V_m i'_b(V_{ab}) \tag{2.101}$$

или ее производную

$$dN/dE_0 \backsim \Delta V_m^2 i''_b(V_{ab}). \tag{2.102}$$

Для получения высокой точности дифференцирования амплитуда модулирующего сигнала ΔV_m не должна превышать полуширину $\Delta E_{1/2}/e_i$ исследуемого энергетического спектра. Погрешность метода электрического дифференцирования обычно составляет 1—2%. Использование синхронного детектора позволяет записывать кривые $N(E_0)$ и dN/dE_0 на ленте самопишущего прибора в крупном масштабе. При этом могут быть получены энергетические спектры потоков заряженных частиц, близкие к спектрам, наблюдаемым с помощью сложных дифференциальных энергоанализаторов с отклонением частиц в электрическом поле. В ряде случаев запись кривой $N(E_0)$ оказывается недостаточной для надежного выделения небольшой группы частиц с определенной энергией (например, группы оже-электронов, см. § 10.8), которая обычно наблюдается на фоне другой значительно более многочисленной группы частиц. Если фон однороден, то он не влияет на вторую производную i''_b. Поэтому сигнал dN/dE_0 на частоте 2ω будет равен нулю всюду, за исключением мест расположения пиков тонкой структуры кривой $N(E_0)$.

Электрическое дифференцирование кривой задержки с помощью модулирующего синусоидального сигнала осуществляется лишь при условии, что время t_0 пролета заряженной частицей задерживающего промежутка значительно меньше периода T изменения электрического поля *).

Иными словами, фазовый угол $\Delta\varphi_0 = \omega t_0 = 2\pi t_0/T$ пролета частицы через промежуток должен быть мал по сравнению с $\Delta\varphi = \omega T = 2\pi$. В этом случае с достаточной степенью точности можно считать, что каждая отдельная частица движется практически в постоянном тормозящем поле.

Переменное электрическое поле при выполнении условия $t_0 \ll T$ лишь периодически изменяет высоту потенциального барьера на небольшую величину $\Delta V_m \ll E_0/e_i$, т. е. играет роль своеобразной «электрической щели», выделяющей некоторую группу частиц с энергией E_0 и определенным разбросом по энергиям ΔE, не изменяя спектра частиц.

Электрическое дифференцирование кривой распределения частиц по энергиям $N(E_0)$ с целью выявления тонких деталей ее структуры возможно в случае использования не только метода тормозящего

*) Следует иметь в виду, что электрическое дифференцирование кривой задержки может производиться и без приложения к электродам модулирующего сигнала, например, методом внешних дифференцирующих RC-цепей.

поля, но и электростатических спектрометров с отклонением пучка частиц. При этом синусоидальное напряжение $V_{ab}=\Delta V_m \sin \omega t$ прикладывается между отклоняющими пластинами A и B, что вызывает модуляцию тока на коллектор (цилиндр Фарадея), связанную с периодической разверткой данной группы частиц относительно выходной щели спектрометра. Этот способ позволяет повысить чувствительность энергоанализатора (например, анализатора Юза — Рожанского) путем выделения из тока коллектора $i_к \backsim N(E_0)$ сигнала $i'_к$, пропорционального dN/dE_0.

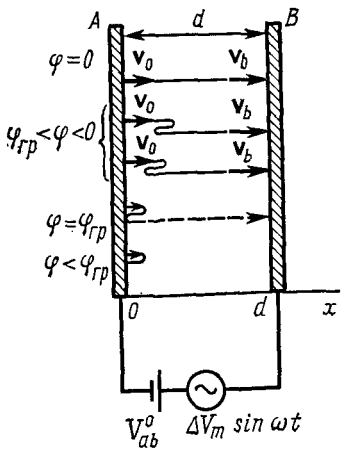


Рис. 2.12

Резонансные пролетные явления в переменном электрическом поле. Рассмотрим случай, когда переменное электрическое поле, приложенное между электродами A и B, нельзя считать малым возмущением движения заряженной частицы в постоянном электрическом поле. Пусть частица влетает в вакуумный промежуток между двумя плоскими электродами A и B с начальной скоростью v_0, вектор которой перпендикулярен поверхности пластин (рис. 2.12). В однородном поле $\mathscr{E}=(V^0_{ab}/d)+(\Delta V_m/d)\sin(\omega t+\varphi)$ уравнение движения заряженной частицы, вылетевшей в момент времени $t=0$ с поверхности электрода A ($x=0$), имеет вид

$$\ddot{x}=(e_i/m_i)\left[(V^0_{ab}/d)+(\Delta V_m/d)\sin(\omega t+\varphi)\right]. \qquad (2.103)$$

Запишем первый и второй интегралы уравнения (2.103) в интервале от 0 до t:

$$\dot{x}(t)=v(t)=v_0+\frac{e_i V^0_{ab} t}{m_i d}-\frac{e_i \Delta V_m}{m_i \omega d}\left[\cos(\omega t+\varphi)-\cos\varphi\right], \qquad (2.104)$$

$$x(t)=\left(v_0+\frac{e_i \Delta V_m \cos\varphi}{m_i \omega d}\right)t+\frac{e_i V^0_{ab}}{m_i d}t^2-\frac{e_i \Delta V_m}{m_i \omega^2 d}\left[\sin(\omega t+\varphi)-\sin\varphi\right]. \qquad (2.105)$$

Видно, что движение частицы носит сложный колебательный характер, определяемый соотношением напряженностей постоянного V^0_{ab}/d и переменного $\Delta V_m/d$ электрического полей, частоты ω и фазы φ влета частицы в переменное поле.

Рассмотрим подробнее случай нулевого постоянного поля ($V^0_{ab}=0$). Частица может двигаться синхронно с изменением переменного поля, если время пролета межэлектронного промежутка $x=d$ составляет нечетное число полупериодов электрического поля:

$$t_0=t_{синхр}=(2n-1)\,\pi/\omega=(2n-1)\,T/2, \qquad (2.106)$$

где $n=1, 2, 3, \ldots$ характеризует кратность (моду) колебательного движения частиц.

Подставив (2.106) в (2.104), найдем скорость частиц в момент их соударения с электродом B:

$$v_{bn}(\varphi) = v + \frac{\omega d - (2n-1)\pi v_0}{(2n-1)\pi/2 + \operatorname{tg}\varphi}. \qquad (2.107)$$

При $v_0 = 0$ имеем:

$$v_{bn}(\varphi) = \frac{\omega d}{(2n-1)\pi/2 + \operatorname{tg}\varphi}. \qquad (2.108)$$

Если $n = 1$ ($t_{\text{синхр}} = T/2$) и $\varphi = 0$, то из (2.108) следует, что $v_{b1}(0) = 2\omega d/\pi = 4d/T$. При $n = 2$ $v_{b2}(0) = 4d/3T$ и т. д. Таким образом, с увеличением кратности (номера моды) конечная скорость частиц уменьшается. Из (2.107) видно также, что при $\omega d/v_0 \ll \pi(2n-1)$, т. е. при $t_0 \ll T(n-1/2)$ и $\varphi = 0$, скорость частиц в момент их падения на электрод B близка к начальной скорости v_0. Это соответствует случаю электрического дифференцирования кривой задержки тока с помощью малого сигнала низкой частоты ω. При $\varphi = \pi/2$ ($\operatorname{tg}\varphi = \infty$) для любой частоты ω начальная скорость частицы v_0 не изменяется, если время пролета промежутка $A-B$ составляет нечетное число полупериодов поля. Как видно из (2.107) и (2.108), скорость, приобретаемая частицей, не зависит от переменного напряжения, приложенного между электродами A и B, а зависит только от ωd, φ и n.

Подставив в выражение (2.105) значения $x(t_{ab}) = d$ и $t_{ab} = t_0 = (2n-1)\pi/\omega$, получим амплитуду напряженности переменного электрического поля, необходимую для синхронного движения частицы с полем (при $V_{ab}^0 = 0$) в случае, если ее фаза влета равна φ:

$$\mathscr{E}_m(\varphi) = \frac{\Delta V_m}{d} = \frac{m_i[\omega^2 d - (2n-1)\pi\omega v_0]}{e_i[(2n-1)\pi\cos\varphi + 2\sin\varphi]}. \qquad (2.109)$$

Из выражения (2.109) следует, что чем меньше частота поля ω, тем при меньшем напряжении ΔV_m возможно синхронное движение частицы.

Рассматриваемому движению частицы при $V_{ab}^0 = 0$ можно дать наглядную графическую интерпретацию, перейдя к безразмерным переменным $\xi = xm_i\omega^2/e_i\mathscr{E}_m$ и $\tau = \omega t$. Уравнение движения (2.103) и его интегралы (2.104) и (2.105) при этом записываются в более компактном виде:

$$d^2\xi/d\tau^2 = \sin(\tau + \varphi), \qquad (2.110)$$

$$d\xi/d\tau = \beta - \cos(\tau + \varphi) + \cos\varphi, \qquad (2.111)$$

$$\xi = (\beta + \cos\varphi)\tau - \sin(\tau + \varphi) + \sin\varphi, \qquad (2.112)$$

где $\beta = m_i\omega v_0/e_i\mathscr{E}_m$ — безразмерная начальная скорость.

Как следует из уравнения (2.112), расстояние ξ от электрода A для частицы, покидающей электрод со скоростью $\beta = 0$ при фазе влета φ в любой момент времени τ, равно отрезку между касательной к синусоиде (при угле φ) и самой синусоидой (рис. 2.13). Действительно, уравнением касательной к синусоиде является $\tau\cos\varphi + \sin\varphi$, т. е. производная от $\sin(\tau + \varphi)$ в момент времени $\tau = 0$,

умноженная на τ, плюс значение функции в момент времени $\tau=0$. При $\beta>0$ расстояние ξ равно отрезку между прямой, образующей угол $\operatorname{arctg}\beta$ с касательной к синусоиде, и самой синусоидой. На основании уравнения (2.111) скорость частицы определяется суммой начальной скорости v_0 и дополнительной скорости, определяемой по ординатам косинусоид $\cos\varphi-\cos(\tau+\varphi)$.

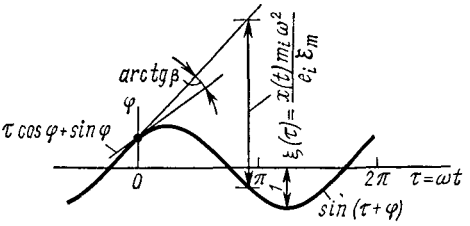


Рис. 2.13

Таким образом, траекторию заряженной частицы в переменном электрическом поле можно представить в виде прямых, если плоские электроды A и B условно заменить двумя параллельными синусоидами, отстоящими друг от друга на расстояние $\xi_d=m_i\omega^2 d/e_i\mathcal{E}_m$ (рис. 2.14). Видно, что при фазе вылета $\varphi_1=0$ частица *1*, долетев до противоположного электрода B, может отразиться от него и, двигаясь синхронно с полем, вернуться на электрод A. Если при отражении происходит небольшое изменение ее начальной скорости $\Delta\beta$ (например, от $\beta=0{,}1$ до $\beta=0$, как показано на рис. 2.14), то в последующих циклах получается компенсация этого изменения (*фазовая фокусировка*). При другом значении φ (например, $\varphi_2=1{,}13$ рад $\approx 65^0$) изменение β на $\Delta\beta=0{,}1$ может привести к срыву колебательного движения частицы *2* между электродами.

В постоянных электрических полях определенной конфигурации, рассмотренных в предыдущих параграфах, были найдены условия фокусировки слабо расходящегося пучка частиц. Подобно этому в однородном переменном электрическом поле существуют определенные *условия фазовой фокусировки* частиц, обладающих некоторым разбросом $\Delta\varphi$ по фазам влета. Математически это условие сводится к тому, что производная $(d\varphi/dt)_{t=t_{\text{синхр}}}$ должна быть отрицательной.

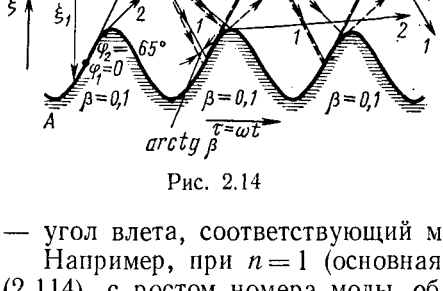


Рис. 2.14

Величину $(d\varphi/dt)_{t=t_{\text{синхр}}}$ можно найти из выражения (2.105), положив в нем $x(t_{\text{синхр}})=d$, $v_0=0$, $V^0_{a\sim}=0$ и дифференцируя его как неявную функцию:

$$(d\varphi/dt)_{t=t_{\text{синхр}}}=-\omega\{1-[\pi(2n-1)\operatorname{tg}\varphi]/2\}^{-1}=-\omega(1-\operatorname{tg}\varphi/\operatorname{tg}\varphi_m)^{-1}, \quad (2.113)$$

где

$$\varphi_m=\operatorname{arctg}[2/\pi(2n-1)] \quad (2.114)$$

— угол влета, соответствующий минимуму функции $\mathcal{E}_m(\varphi)$.

Например, при $n=1$ (основная мода) $\varphi_m\approx 32{,}5^0$. Как видно из (2.114), с ростом номера моды область стабильных фаз сужается. Устойчивое синхронное движение заряженной частицы согласно

(2.113) возможно лишь при $-\varphi_m < \varphi < \varphi_m$, причем наиболее устойчивой является фаза влета $\varphi = 0$, при которой $(d\varphi/dt)_{t\ \text{синхр}} = -\omega$. Область отрицательных фаз влета ($\varphi < 0$), соответствующих тормозящему полю, существует только при $v_0 > 0$.

Учитывая начальную скорость частицы, можно определить либо предельно возможную (граничную) отрицательную фазу $\varphi_{\text{гр}}$ как функцию параметров v_0 и n, либо отношение $k = v_b/v_0$ и n. Из выражения (2.104) для основной моды $n = 1$ ($t_{\text{синхр}} = \pi/\omega$) при условии постоянства отношения $k = v_b/v_0$ получаем

$$v_0 = (2e_i \Delta V_m \cos\varphi)/(k-1)\, m_i \omega d. \tag{2.115}$$

В этом случае

$$v_b = (2ke_i \Delta V_m \cos\varphi)/(k-1)\, m_i \omega d, \tag{2.116}$$

где

$$\Delta V_m(\varphi) = m_i \omega^2 d^2/e_i \Phi, \tag{2.117}$$

$$\Phi = [(k+1)/(k-1)]\, \pi \cos\varphi + 2\sin\varphi. \tag{2.118}$$

Минимальной напряженности поля согласно (2.117) и (2.118) соответствует фаза влета

$$\varphi = \varphi_m = \operatorname{arctg}[2(k-1)/\pi(k+1)]. \tag{2.119}$$

Граничная фаза вылета $\varphi_{\text{гр}}$ определяется из условия $\dot{x}(t) = 0$, $x(t) = 0$ в момент t возвращения частицы тормозящим полем обратно на электрод A. В следующий момент времени скорость частицы изменяет знак, и она продолжает двигаться к электроду B (см. рис. 2.12). Например, при $k = 3$ $\varphi_m = 18^\circ$, а $\varphi_{\text{гр}} = -58^\circ$.

Наличие постоянного электрического поля $\mathscr{E}_0 = V^0_{ab}/d$ в промежутке $A-B$ обусловливает разницу времен пролета в противоположных направлениях. Области фазовой устойчивости движения при этом сужаются, а начиная с некоторого значения отношения $V^0_{ab}/\Delta V_m$, колебательное движение между электродами становится невозможным. Условие существования синхронного с полем движения частицы выглядит при этом следующим образом:

$$t_{\text{синхр}} = t_1 + t_2 = (2n-1)\, T, \tag{2.120}$$

где t_1 и t_2 — времена пролета в противоположных направлениях; $n = 1, 2, 3, \ldots$, т. е. суммарное время пролета (туда и обратно) должно равняться целому нечетному числу периодов T переменного поля.

Найдем величину энергии E_m, которой обменивается заряженная частица с переменным электрическим полем. При движении частицы на участке $dx = \dot{x}(t)\, dt$ изменение ее энергии под действием вынуждающей силы, действующей со стороны поля,

$$dE = [e_i \mathscr{E}_m \sin(\omega t + \varphi)]\, \dot{x}(t)\, dt. \tag{2.121}$$

Подставляя в (2.121) $\dot{x}(t)$ из (2.104) и интегрируя по времени синхронного движения $t_{\text{синхр}}$, получим выражение для полной энер-

гии. Для простоты рассмотрим случай $v_0=0$ и $V^0_{ab}=0$. Тогда

$$E_m(\varphi)=\frac{e_i^2\mathscr{E}_m^2}{m_i\omega}\int\limits_0^{t_{\text{синхр}}=\pi(2n-1)/\omega}[\cos\varphi\sin(\omega t+\varphi)-\cos(\omega t+\varphi)\sin(\omega t+\varphi)]\,dt. \quad (2.122)$$

При $\varphi=0$ из (2.122) получим

$$E_m(0)=\frac{e_i^2\mathscr{E}_m^2}{m_i\omega^2}\left[1-\cos\pi(2n-1)-\frac{1}{2}\sin^2\pi(2n-1)\right]. \quad (2.123)$$

Отсюда можно определить энергию, получаемую частицей от поля. При $\varphi=0$ и любом значении $n=1, 2, 3, \ldots$

$$E_m(0)=2e_i^2\mathscr{E}_m^2/m_i\omega^2. \quad (2.124)$$

Это есть *максимальная «колебательная» энергия*, которую может приобрести частица, двигаясь синхронно с полем. При $\varphi=\pi/2$ из (2.122) получим

$$E_m\left(\frac{\pi}{2}\right)=\frac{e_i^2\mathscr{E}_m^2}{2m_i\omega^2}\sin^2\pi(2n-1). \quad (2.125)$$

В этом случае при любом целочисленном значении n частица не накапливает энергии в поле (точнее, сколько накапливает за одну четверть периода, столько же отдает полю за другую).

В случае отличной от нуля начальной скорости, а также $V^0_{ab}\neq 0$ при тормозящей фазе влета частицы в поле ($\varphi<0$) в (2.122) $E_m(\varphi)<0$. Физически это означает, что заряженная частица, обладающая запасом кинетической энергии, может передавать ее полю. Этот процесс широко используют в различных устройствах электронной и атомно-ядерной техники. Например, излучение в СВЧ-поле предварительно ускоренных электронов является основным процессом генерирования СВЧ-энергии в клистронах и других вакуумных микроволновых приборах.

При синхронном движении электронов в переменном ВЧ- или СВЧ-поле между двумя электродами (или у поверхности одного электрода) возможно их размножение за счет *вторичной электронной эмиссии* (ВЭЭ), если энергия E_m, полученная электроном от поля, превышает некоторую пороговую для данного электрода величину V_p^I, называемую *первым критическим потенциалом* ВЭЭ (см. § 10.8) *). Это явление называется *вторично-электронным резонансным разрядом* (ВЭРР).

ВЭРР может быть как паразитным эффектом, ограничивающим выходную мощность СВЧ-приборов, антенных устройств космических аппаратов и т. п., так и полезным эффектом, используемым, например, для создания малоинерционных СВЧ-переключателей («разрядников») в радиолокационных каналах прием—передача, выпрями-

*) При $E_m > eV_p^I$ отношение среднего числа вторичных электронов N_s, вылетевших из электрода, к числу упавших (первичных) электронов N_p превышает единицу. Величина $\sigma=N_s/N_p$ называется *коэффициентом* ВЭЭ.

тельных устройствах электроники больших мощностей (СВЧ-энергетика).

Процесс поглощения ВЧ- или СВЧ-энергии, сосредоточенной в определенном промежутке (резонаторе) заряженной частицей (электроном, протоном, ионами различных атомов) движущейся синхронно с полем, широко применяется в линейных и циклических ускорителях элементарных частиц (линейные электронные ускорители с СВЧ-питанием, циклотроны, синхротроны, синхроциклотроны и др.). На принципе синхронного движения ионов с ВЧ-волной основана также работа некоторых измерительных приборов (например, прибора для измерения состава остаточного газа — омегатрона).

§ 2.5. ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ В ОДНОРОДНОМ ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Движение частицы в продольном магнитном поле. В магнитном поле $\overline{\mathcal{H}}$ на движущуюся со скоростью $\mathbf{v}_0$ заряженную частицу действует магнитная составляющая силы Лоренца, перпендикулярная векторам $\overline{\mathcal{H}}$ и $\mathbf{v}_0$ *):

$$|\overline{\mathcal{F}}_{\mathcal{H}}| = \left|\frac{e_i}{c}[\mathbf{v}_0\overline{\mathcal{H}}]\right| = \frac{e_i}{c}v_0\mathcal{H}\sin\theta, \tag{2.126}$$

где θ — угол между векторами $\overline{\mathcal{H}}$ и $\mathbf{v}_0$.

Если $\mathbf{v}_0 \| \overline{\mathcal{H}}$, то $\mathcal{F}_{\mathcal{H}} = 0$. При $\mathbf{v}_0 \perp \overline{\mathcal{H}}$ из (2.126) следует, что

$$|\mathcal{F}_{\mathcal{H}}| = \frac{e_i}{c}v_0\mathcal{H} = \text{const}. \tag{2.127}$$

Такая постоянная по величине и перпендикулярная скорости сила обусловливает возникновение центростремительного ускорения:

$$v_0^2/r = e_i v_0 \mathcal{H}/m_i c. \tag{2.128}$$

Следовательно, траектория частицы будет представлять собой окружность радиуса

$$r = m_i v_0 c/e_i \mathcal{H}. \tag{2.129}$$

Время одного оборота

$$T_{\mathcal{H}} = 2\pi r/v_0 = 2\pi m_i c/e_i\mathcal{H} \tag{2.130}$$

представляет собой величину, не зависящую от скорости частицы (если $m_i \approx \text{const}$). Она называется *циклотронным периодом*, а обратная ей величина, умноженная на 2π, *циклотронной частотой*:

$$\omega_c = \omega_{\mathcal{H}} = e_i\mathcal{H}/m_i c. \tag{2.131}$$

*) В СИ вместо вектора напряженности магнитного поля $\overline{\mathcal{H}}$ вводится *вектор магнитной индукции* **B**. При этом магнитная составляющая силы Лоренца $\overline{\mathcal{F}} = -e_i[\mathbf{v}_0\mathbf{B}]$.

Аналогичное выражение в СИ имеет вид $\omega_c = e_i B/m_i$. При этом *ларморова частота* $\omega_L = e_i B/2m_i$.

В первом из циклических ускорителей заряженных частиц — *циклотроне* (Э. Лоуренс, 1930) указанная независимость $\omega_{\mathcal{H}}$ от скорости частиц была использована для их ускорения с помощью переменного ВЧ-напряжения, прикладываемого между двумя специальными электродами (*дуантами*), как показано на рис. 2.15. Так как

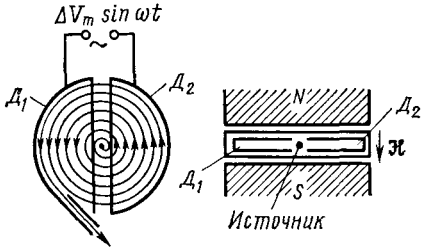


Рис. 2.15

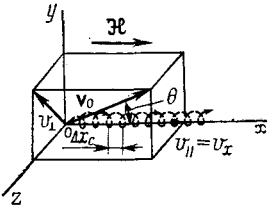


Рис. 2.16

с учетом релятивистского изменения массы $T_{\mathcal{H}} = T_{\mathcal{H}}(v)$, то циклотрон практически не пригоден для ускорения электронов, масса которых, как видно из табл. 1.2 и рис. 1.2, уже при сравнительно малых энергиях резко возрастает.

В настоящее время используется усовершенствованная конструкция циклотрона — *синхроциклотрон*. В этом приборе для учета зависимости m_i от v постепенно, синхронно с ростом $T_{\mathcal{H}}$, уменьшают частоту ω высоковольтного ВЧ-генератора, включенного между дуантами $Д_1$ и $Д_2$ ускорителя для сообщения дополнительного импульса, ускоряющего частицу в момент, когда она пересекает щель между $Д_1$ и $Д_2$. Синхроциклотроны применяют для ускорения протонов и ионов различных атомов. Такие эксперименты позволяют, например, получать атомы новых, трансурановых элементов ($Z > 92$) при бомбардировке ядер урана ионами легких элементов.

Для получения пучков электронов и протонов с очень высокой энергией служит *синхротрон*. В этом приборе частица, так же как и в циклотроне или синхроциклотроне, проходит через ускоряющий промежуток, где на нее в момент пролета воздействует ускоряющее электрическое поле (в данном случае применяются мощные генераторы СВЧ-колебаний). Однако в отличие от циклотронного принципа в синхротроне частицы движутся по окружности постоянного радиуса, но в изменяющемся во времени магнитном поле. В момент инжекции в камеру синхротрона частица уже имеет скорость, близкую к скорости света, которую она получает в линейном ускорителе (например, в электростатическом ускорителе или в линейном СВЧ-ускорителе). Магнитное поле в этот момент близко к нулю. Затем по мере увеличения энергии частицы напряженность магнитного поля плавно возрастает до максимального значения. Наибольшая энергия, которая достигнута в современных протонных ускорителях, составляет около 500 ГэВ.

Фокусирующие и дисперсионные свойства поперечного и продольного магнитных полей. Если заряженная частица влетает в магнитное поле под некоторым углом θ к его силовым линиям (рис. 2.16), то для анализа ее движения удобно разложить скорость на две составляющие: $v_{\parallel} = v_x = v_0 \cos\theta$ и $v_{\perp} = v_0 \sin\theta$. За счет поперечной составляющей $v_{\perp}$ частица совершает круговое движение с радиусом

$$r = m_i v_{\perp} c / e_i \mathcal{H} = m_i v_0 c \sin\theta / e_i \mathcal{H}, \qquad (2.132)$$

а за счет продольной составляющей $v_{\parallel}$ она движется равномерно и прямолинейно вдоль силовых линий поля. Сложение этих двух движений вызывает движение по спирали с осью, параллельной вектору $\overline{\mathcal{H}}$. Шаг такой винтовой линии можно определить, умножив циклотронный период $T_{\mathcal{H}}$ на продольную составляющую скорости:

$$\Delta x_c = v_x T_{\mathcal{H}} = 2\pi m_i v_0 c \cos\theta / e_i \mathcal{H}. \qquad (2.133)$$

В случае слабо расходящегося пучка частиц ($\theta \ll 1$) $\cos\theta \approx 1$ (с точностью до членов порядка $(\Delta\theta)^2$). В этом приближении согласно (2.133) шаг спирали Δx_c для частиц с данной скоростью v_0 не зависит от угла их влета в поле. Следовательно, продольное магнитное поле способно фокусировать слабо расходящиеся пучки частиц. Так как положение фокуса при заданном значении $\mathcal{H}$ зависит от e_i/m_i и $|\mathbf{v}_0|$, это означает, что магнитное поле обладает продольной дисперсией по e_i/m_i и $|\mathbf{v}_0|$.

Фокусирующими и дисперсионными свойствами обладает и однородное поперечное магнитное поле (рис. 2.17). Для частиц, влетающих в магнитный анализатор с одинаковой скоростью v_0, но с некоторым разбросом $\Delta\theta$ по углу, в этом случае осуществляется 180-градусная фокусировка с точностью до членов $(\Delta\theta)^2$. При данном значении $\mathcal{H}$ через бесконечно узкую выходную щель могут пройти частицы, обладающие скоростью

$$v_0 = e_i r_0 \mathcal{H} / m_i c, \qquad (2.134)$$

где r_0 — радиус отклонения.

Ввиду конечной ширины щели $s = \Delta r_0$ ток в цепи коллектора K (например, цилиндра Фарадея) отличен от нуля для некоторого интервала скоростей, в котором распределены частицы:

$$\Delta v_0 = e_i \mathcal{H} \, \Delta r_0 / m_i c. \qquad (2.135)$$

Величина тока $\Delta i_к$ будет определяться числом частиц в данном интервале скоростей, т. е. функцией $N(v_0)$ распределения частиц по скоростям:

$$\Delta i_к (\mathcal{H}) = e_i N(v_0) \, \Delta v_0. \qquad (2.136)$$

Подставляя (2.135) в (2.136), получим

$$N(v_0) = m_i c \, \Delta i_к (\mathcal{H}) / e_i^2 H \, \Delta r_0, \qquad (2.137)$$

или с учетом (2.134)

$$N(v_0) = \Delta i_к(\mathcal{H})\, r/e_i v_0 \Delta r_0. \qquad (2.138)$$

Поперечное магнитное поле в виде 180-градусного дефлектора или магнитной «призмы» с углом фокусировки $\Phi < \pi$ часто используют в масс-спектрометрах (рис. 2.17) для анализа атомных заряженных частиц (ионов) по массам (точнее по удельному заряду e_i/m_i). Как видно из выражения (2.134),

$$m_i = e_i r_0 \mathcal{H}/cv_0. \qquad (2.139)$$

Обычно в масс-спектрометре магнитное поле остается постоянным, а для развертки спектра масс ионов поперек выходной щели используется линейно изменяющееся во времени внешнее ускоряю-

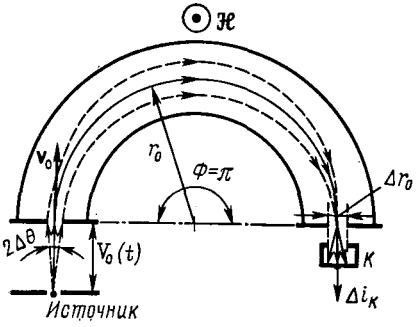


Рис. 2.17

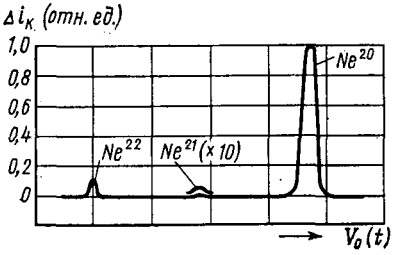


Рис. 2.18

щее напряжение $V_0(t)$. При этом происходит изменение скорости ионов $v_0(t)$ перед попаданием в область, где они отклоняются магнитным полем. Подставляя значение $v_0(t) = [2e_i V_0(t)/m_i]^{1/2}$ в формулу (2.139), окончательно получим

$$m_i(t) = e_i r_0 \mathcal{H}^2/2c^2 V_0(t). \qquad (2.140)$$

Предварительно производят калибровку масс-спектрометра по ионам с известными значениями e_i/m_i. Зная градуировку шкалы масс-спектрометра, можно осуществить идентификацию неизвестных пиков m_i, регистрируемых при проведении тех или иных экспериментов с атомными заряженными частицами (рис. 2.18).

§ 2.6. ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В СКРЕЩЕННЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

В общем случае скрещенных постоянных электрического $\bar{\mathcal{E}}$ и магнитного $\bar{\mathcal{H}}$ полей на заряженную частицу действует сила $\bar{\mathcal{F}} = m_i \mathbf{v}$, сообщающая ей ускорение:

$$\dot{\mathbf{v}} = -\frac{e_i}{m_i}\left\{\bar{\mathcal{E}} + \frac{1}{c}[\mathbf{v}\bar{\mathcal{H}}]\right\}. \qquad (2.141)$$

Запишем это уравнение в виде его проекции на оси координат:

$$\ddot{x} = -\frac{e_i}{m_i}\left[\mathscr{E}_x + \frac{1}{c}(\mathscr{H}_z\dot{y} - \mathscr{H}_y\dot{z})\right], \tag{2.142}$$

$$\ddot{y} = -\frac{e_i}{m_i}\left[\mathscr{E}_y + \frac{1}{c}(\mathscr{H}_x\dot{z} - \mathscr{H}_z\dot{x})\right], \tag{2.143}$$

$$\ddot{z} = -\frac{e_i}{m_i}\left[\mathscr{E}_z + \frac{1}{c}(\mathscr{H}_y\dot{x} - \mathscr{H}_x\dot{y})\right]. \tag{2.144}$$

Рассмотрим частный случай, когда $\overline{\mathscr{H}} \perp \overline{\mathscr{E}}$ (рис. 2.19) *). При этом $\mathscr{H}_z = \mathscr{H}$, $\mathscr{H}_x = \mathscr{H}_y = 0$, $\mathscr{E}_y = \mathscr{E} = V_{ab}/d$, $\mathscr{E}_x = \mathscr{E}_z = 0$ и система уравнений (2.142)—(2.144) существенно упрощается:

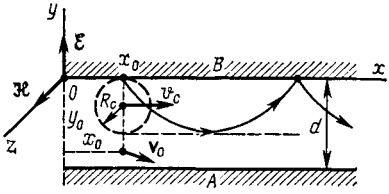


Рис. 2.19

$$\ddot{x} = -\frac{e_i\mathscr{H}}{m_i c}\dot{y}, \tag{2.145}$$

$$\ddot{y} = -\frac{e_i\mathscr{E}}{m_i} + \frac{e_i\mathscr{H}}{m_i c}\dot{x}, \tag{2.146}$$

$$\ddot{z} = 0. \tag{2.147}$$

Пусть заданы следующие начальные условия: в момент времени $t = 0$ частица находится в точке с координатами $x = x_0$, $y = y_0$, $z = z_0$ и имеет составляющие скорости $v_x(0) = v_{x0}$, $v_y(0) = v_{y0}$, $v_z(0) = v_{z0}$. Дважды интегрируя уравнение (2.147), получаем

$$z(t) = z_0 + v_{z0}t. \tag{2.148}$$

Первый интеграл уравнения (2.145) имеет вид

$$\dot{x} = v_{x0} - \frac{e_i\mathscr{H}}{m_i c}(y - y_0). \tag{2.149}$$

Подставляя (2.149) в (2.146), получаем

$$\ddot{y} + \left(\frac{e_i\mathscr{H}}{m_i c}\right)^2 (y - y_0) = -\frac{e_i\mathscr{E}}{m_i} + \frac{e_i\mathscr{H}}{m_i c}v_{x0}. \tag{2.150}$$

Общее решение этого уравнения можно записать в виде

$$y - y_0 = C_1 \exp(i\omega_c t) + C_2 \exp(-i\omega_c t) + C_3, \tag{2.151}$$

где $\omega_c = \omega_{\mathscr{H}} = (e_i\mathscr{H}/m_i c)$ — циклотронная частота.

Частное решение уравнения (2.151) имеет вид $y - y_0 = C_3$. Подставляя его в (2.150), получаем

$$C_3 = -\frac{e_i\mathscr{E}}{m_i\omega_c^2} + \frac{v_{x0}}{\omega_c}. \tag{2.152}$$

Тогда общее решение уравнения (2.150) принимает вид

$$y(t) = y_0 + (C_1 + C_2)\cos\omega_c t + i(C_1 - C_2)\sin\omega_c t - \frac{e_i\mathscr{E}}{m_i\omega_c^2} + \frac{v_{x0}}{\omega_c}. \tag{2.153}$$

*) Частный случай, когда $\overline{\mathscr{H}} \parallel \overline{\mathscr{E}}$, кратко рассмотрен в § 1.2 (см. рис. 1.3).

С учетом начальных условий

$$C_1 + C_2 = \frac{e_i \mathscr{E}}{m_i \omega_c^2} - \frac{v_{x0}}{\omega_c}, \tag{2.154}$$

$$C_1 - C_2 = v_{y0}/(i\omega_c). \tag{2.155}$$

Подставляя (2.154) и (2.155) в (2.153), окончательно получаем

$$(yt) = y_0 - \frac{m_i \mathscr{E} c^2}{e_i \mathscr{H}^2}(1 - \cos\omega_c t)\left(1 - \frac{\mathscr{H} v_{x0}}{\mathscr{E} c}\right) + \frac{v_{y0}}{\omega_c}\sin\omega_c t. \tag{2.156}$$

Чтобы найти аналогичное выражение для $x(t)$, следует подставить (2.154) в уравнение (2.149). Тогда можно записать

$$\dot{x} = v_{x0} - \frac{c\mathscr{E}}{\mathscr{H}}(1 - \cos\omega_c t)\left(1 - \frac{v_{x0}\mathscr{H}}{c\mathscr{E}}\right) - v_{y0}\sin\omega_c t. \tag{2.157}$$

Интегрирование (2.157) дает

$$x(t) = v_{x0}t + \frac{c\mathscr{E}}{\mathscr{H}}\left(1 - \frac{v_{x0}\mathscr{H}}{c\mathscr{E}}\right)t + \frac{c\mathscr{E}}{\omega_c \mathscr{H}}\left(1 - \frac{v_{x0}\mathscr{H}}{c\mathscr{E}}\right)\sin\omega_c t + \\ + \frac{v_{y0}}{\omega_c}\cos\omega_c t + C_4. \tag{2.158}$$

Из начальных условий следует, что

$$C_4 = x_0 - v_{y0}/\omega_c. \tag{2.159}$$

Таким образом, окончательное выражение для $x(t)$ приобретает вид

$$x(t) = x_0 + \frac{c\mathscr{E}}{\mathscr{H}}t - \frac{m_i \mathscr{E} c^2}{e_i \mathscr{H}^2}\left(1 - \frac{v_{x0}\mathscr{H}}{c\mathscr{E}}\right)\sin\omega_c t - \frac{v_{y0}}{\omega_c}(1 - \cos\omega_c t). \tag{2.160}$$

Система из трех уравнений (2.148), (2.156) и (2.160) полностью определяет движение заряженной частицы в скрещенных электрическом и магнитном полях.

Теперь несколько упростим задачу. Пусть частицей является электрон ($m_i = m_{0e}$), который влетает в скрещенные поля с поверхности электрода B (катод), лежащей в плоскости $y = 0$, с нулевой начальной скоростью ($v_0 = 0$). Тогда вместо уравнений (2.148), (2.156) и (2.160) получим следующую систему:

$$x(t) = x_0 + \frac{c\mathscr{E}}{\mathscr{H}}t + \frac{m_{0e}\mathscr{E}c^2}{e\mathscr{H}^2}\sin\omega_c t, \tag{2.161}$$

$$y(t) = -\frac{m_{0e}\mathscr{E}c^2}{e\mathscr{H}^2}(1 - \cos\omega_c t), \tag{2.162}$$

$$z(t) = z_0. \tag{2.163}$$

Видно, что траектория электрона в скрещенных полях представляет собой *циклоиду*, лежащую в плоскости рисунка ($z = z_0 = \text{const}$). Радиус производящего круга циклоиды

$$R_c = \frac{m_{0e}c^2\mathscr{E}}{e\mathscr{H}^2} = \frac{v_c}{\omega_c} = \frac{v_c T_c}{2\pi}, \tag{2.164}$$

где $v_c = c(\mathscr{E}/\mathscr{H})$ — скорость движения центра круга; $\omega_c = e\mathscr{H}/m_{0e}c$ — угловая скорость качения круга (циклотронная частота).

Время пролета электрона по циклоиде

$$T_c = \frac{2\pi R_c}{v_c} = \frac{2\pi m_{0e} c}{e\mathscr{H}}. \tag{2.165}$$

Рассмотренные закономерности движения частиц в скрещенных полях существенны для понимания работы электронных СВЧ-приборов М-типа (магнетроны, амилитроны и др.). В электронной спектроскопии и масс-спектрометрии применяются монохроматоры типа фильтра Вина, пропускающие частицы лишь со скоростью вблизи значения $v = v_c = c(\mathscr{E}/\mathscr{H})$.

§ 2.7. ДВИЖЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В НЕОДНОРОДНЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

Отклонение электрических диполей в неоднородном электрическом поле. В соответствии с уравнением Гамильтона $\dot{p}_i = -\partial H(q_i)/\partial q_i$ сила, действующая на частицу (в данном случае на электрический диполь), определяется величиной и направлением градиента потенциальной энергии частицы $U(\mathbf{r})$ в силовом поле:

$$\overline{\mathscr{F}}(\mathbf{r}) = -\operatorname{grad}_r U(\mathbf{r}). \tag{2.166}$$

Так как в случае диполя $H(q_i) = U(\mathbf{r}) = \mathbf{d}\overline{\mathscr{E}}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{d} = e_i\mathbf{r}$ — *электрический дипольный момент частицы*, то выражение (2.166) можно переписать в виде

$$\overline{\mathscr{F}}(\mathbf{r}) = -e_i \mathbf{r} \operatorname{grad}_r \overline{\mathscr{E}}(\mathbf{r}), \tag{2.167}$$

или

$$\mathscr{F}(r) = -e_i r \left|\operatorname{grad}_r \overline{\mathscr{E}}\right| \cos\theta, \tag{2.168}$$

где θ — угол между вектором $\mathbf{d}$ и $\operatorname{grad}_r \overline{\mathscr{E}}$.

Величина отклонения за время t

$$|\Delta r| = \frac{|at^2|}{2} = \frac{1}{2}\frac{|\mathbf{d}|}{M_i}\frac{L^2}{v_i^2}\left|\frac{d\mathscr{E}}{dr}\right| \cos\theta. \tag{2.169}$$

Если, например, ось диполя совпадает с направлением градиента поля ($\theta = 0$ или $\theta = \pi$), то $\cos\theta$ может равняться $+1$ или -1. В первом случае диполи втягиваются в область сильного поля (при этом их потенциальная энергия уменьшается), во втором — в область слабого поля. Неоднородное поле $\overline{\mathscr{E}}(\mathbf{r})$ может быть создано различными способами. Одним из наиболее распространенных является способ, основанный на использовании квадрупольного конденсатора (рис. 2.20). При этом напряженность поля в центре конденсатора равна нулю и $\operatorname{grad}_r \overline{\mathscr{E}}(\mathbf{r})$ направлены вдоль $\mathbf{r}$. Такая система может применяться как для фокусировки слабо расходя-

щегося пучка дипольных частиц, так и для разделения их по энергетическим состояниям. Подобная разделительно-фокусирующая система была использована в первом молекулярном генераторе—мазере на пучке молекул NH_3 (Н. Г. Басов, А. М. Прохоров, У. Таундс, 1954). В настоящее время квадрупольные конденсаторы широко используются в масс-спектрометрах.

Отклонение магнитных диполей в неоднородном магнитном поле. Если нейтральная частица ($e_i = 0$) обладает *магнитным дипольным моментом* μ_i, то в неоднородном магнитном поле $\overline{\mathcal{H}}(x, y, z)$ на нее будет действовать сила, пропорциональная проекции момента μ_i на направление поля $\overline{\mathcal{H}}$ и градиенту поля:

$$\overline{\mathcal{F}} = \mu_{i\mathcal{H}} \operatorname{grad} \overline{\mathcal{H}}(x, y, z) \tag{2.170}$$

или

$$\overline{\mathcal{F}} = \mu_x (\partial \mathcal{H}/\partial x) + \mu_y (\partial \mathcal{H}/\partial y) + \mu_z (\partial \mathcal{H}/\partial z), \tag{2.171}$$

где μ_x, μ_y и μ_z—составляющие момента μ вдоль осей координат (рис. 2.21).

Согласно классической динамике магнитный момент диполя будет прецессировать вокруг $\overline{\mathcal{H}}$, описывая конус, ось которого параллельна $\overline{\mathcal{H}}$ (рис. 2.21, *б*). Частота прецессии пропорциональна $\mathcal{H}$.

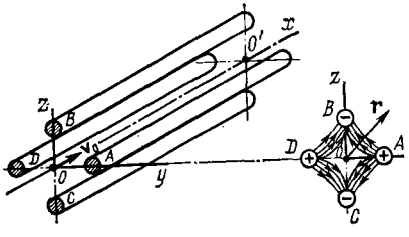


Рис. 2.20

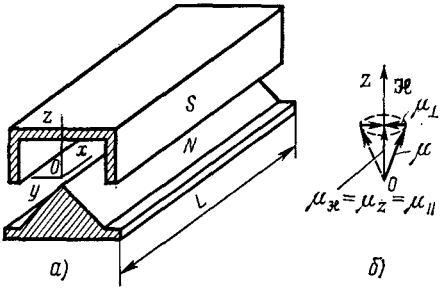


Рис. 2.21

Для частицы с моментом μ_i порядка магнетона Бора μ_B в поле с магнитной индукцией порядка 0,1 Тл период прецессии $T_{\text{прец}} \approx \approx 7 \cdot 10^{-10}$ с. Вследствие прецессии составляющие μ_x и μ_y, перпендикулярные $\overline{\mathcal{H}}$, будут изменяться по синусоидальному закону. Если выбрать отрезок времени t значительно бо́льшим $T_{\text{прец}}$ (например, время пролета частицы сквозь магнит $t_{\text{прол}} \gg T_{\text{прец}}$), то при усреднении по времени пролета силы $\overline{\mathcal{F}}$ в уравнении (2.171) синусоидально изменяющиеся величины μ_x и μ_y дадут нулевой вклад и среднее значение силы

$$\langle \overline{\mathcal{F}} \rangle = \mu_z (\partial \overline{\mathcal{H}}/\partial z), \tag{2.172}$$

т. е. частица будет ускоряться в направлении градиента поля. Величина ускорения

$$\mathbf{a} = \frac{\langle \overline{\mathcal{F}} \rangle}{M_i} = \frac{\mu_z}{M_i} \frac{\partial \overline{\mathcal{H}}(x, y, z)}{\partial z}, \tag{2.173}$$

где M_i — масса дипольной частицы.

За время от 0 до t частица отклонится на расстояние

$$|\Delta z| = \frac{|a| t^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{\mu_z}{M_i} \left| \frac{\partial \overline{\mathcal{H}}}{\partial z} \right| t, \tag{2.174}$$

или

$$|\Delta z| = \frac{1}{2} \frac{\mu_z L^2}{M_i v_i^2} \left| \frac{\partial \overline{\mathcal{H}}}{\partial z} \right|, \tag{2.175}$$

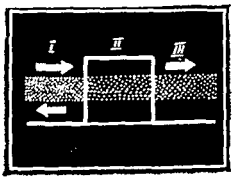
где L — длина магнита (рис. 2.21, *а*); v_i — скорость частицы.

Если источником атомов (молекул) является молекулярная пушка, то скорость v_i определяется температурой испарителя («печки»).

Система с неоднородным магнитным полем была использована в 1922 г. О. Штерном и В. Герлахом (см. § 1.1) в их классических опытах по измерению собственного магнитного момента электрона (в атоме водорода или серебра). Как видно из формулы (2.175), это можно сделать, зная постоянные L и $(\partial \overline{\mathcal{H}}/\partial z)$ прибора, а также массу M_i и скорость v_i частицы *). Такая же разделительная система была использована в первом водородном мазере для сепарации «активных» атомов H, от «неактивных» (подробнее см. § 6.9). Момент магнитного диполя частицы μ_i ведет себя аналогично магнитному моменту контура с током: если магнитный момент контура параллелен вектору $\overline{\mathcal{H}}$, то контур втягивается в область сильного неоднородного поля, если магнитный момент контура направлен против вектора $\overline{\mathcal{H}}$, то контур выталкивается из области сильного поля в область, где напряженность поля стремится к нулю.

---

*) В опытах Штерна и Герлаха величина Δz измерялась с помощью охлаждаемого стеклянного экрана, на который осаждались в виде сравнительно узких полосок атомы Ag, предварительно прошедшие через узкую коллиматорную щель.



ГЛАВА 3

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 3.1. ВОЛНЫ ДЕ БРОЙЛЯ

В гл. 2 были рассмотрены закономерности движения заряженных частиц в электрических и магнитных полях в случаях, когда оно носит чисто классический характер, подчиняется уравнению

$$m_i\ddot{\mathbf{r}} = \overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}, t) = -\nabla U(\mathbf{r}, t), \qquad (3.1)$$

где $\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}, t)$ — сила, действующая на частицу с массой m_i; ∇ (или grad) — «вектор»-оператор, компоненты которого суть *операторы дифференцирования* соответственно по x, y и z: $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$; $U(\mathbf{r}, t)$ — энергия взаимодействия.

При этом интегрирование уравнения движения (3.1) при заданных начальных условиях ($t=0$, $\mathbf{r}=\mathbf{r}_0$, $\dot{\mathbf{r}}=\mathbf{v}_0$) позволяет найти точную траекторию движения частицы $\mathbf{r}(t)$ с массой m_i и зарядом e_i в произвольном заданном силовом поле $U(\boldsymbol{r}, t)$.

Такое движение соответствует так называемому *лапласовскому детерминизму*. В этом случае точное задание поля сил и начальных условий полностью определяет характер дальнейшего движения частицы. «Классическая» частица ведет себя как *материальная точка*, т. е. как некоторое абстрактное тело с массой m_i (заряженное или нейтральное), состояние которого может быть полностью охарактеризовано заданием его координат $\mathbf{r}(x, y, z)$ или $|\mathbf{r}|$, ϑ, φ и т. п. и импульса $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ или p_r, p_ϑ, p_φ и т. п.

В классической физике материальная точка (образно представляемая в виде «шарика») является простейшей моделью любого тела. В квантовой механике «модельные представления принципиально имеют только символический смысл, они являются классическими аналогами «дискретной» квантовой теории»*).

*) Гайзенберг В. Теоретическая физика XX века. М., ИЛ, 1962, с. 54.

Движение элементарных частиц (электронов, позитронов, протонов, нейтронов и др.), а также атомов и молекул может быть достаточно точно описано в рамках классической модели, если силовое поле $\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}, t)$, в котором движется данная частица, равно нулю (частица движется равномерно и прямолинейно) или мало изменяется на расстоянии λ, определяемом формулой

$$\lambda = h/|\mathbf{p}| = h\sqrt{1-(v/c)^2}/m_{0i}|\mathbf{v}|. \tag{3.2}$$

Расстояние λ, зависящее от абсолютной величины скорости движения частицы с заданной массой покоя m_{0i}, называется *де-бройлевской длиной волны* (Луи де Бройль, 1924). Из (3.2) видно, что при $v \to c$ $\lambda \to 0$. При этом масса частицы $m_i = m_{0i}[1-(v/c)^2]^{-1/2} \to \infty$. То же самое имеет место при $v < c$, если масса покоя тела достаточно велика ($m_{0i} \to \infty$) или если постоянную Планка положить равной нулю.

Согласно теории де Бройля частица, движущаяся по инерции со скоростью v в пространстве, экранированном от действия любых силовых полей, участвует в некотором воображаемом волновом процессе, характеризуемом длиной волны $\lambda = h/|\mathbf{p}|$. Для достаточно медленных (нерелятивистских) частиц ($v \ll c$) формулу (3.2) можно переписать в более простом виде:

$$\lambda = h/m_{0i}v. \tag{3.3}$$

Волновые свойства частиц проявляются лишь тогда, когда порядок длины волны λ соответствует характерному пространственному масштабу изменения поля. При этом начинают проявляться типично волновые процессы, например дифракция и интерференция частиц, а кинетическая энергия $K = E - U(\mathbf{r})$ частицы за счет ее взаимодействия с силовым полем $U(\mathbf{r})$ на расстояниях, сравнимых с λ, претерпевает существенные изменения. Например, движение электрона в атоме в кулоновом поле ядра или в кристалле в периодически изменяющемся поле многих ядер (ионных остовов) уже не может быть описано уравнением (3.1). В строгой квантовой теории атома, молекулы или кристалла ни о какой определенной траектории частицы $\mathbf{r}(t)$ в классическом смысле не может быть речи. Электрон внутри этих систем ведет себя не как материальная точка, а как волна вещества, дифрагирующая (рассеивающаяся) и интерферирующая с другими когерентно рассеянными волнами по вполне определенным волновым законам. Дифракция электронов, нейтронов, атомов и молекул на заданном ходе потенциального поля $U(\mathbf{r})$ аналогична дифракции света с длиной волны $\lambda_{св} = c/\nu$ на диафрагме с отверстием диаметром $d \sim \lambda_{св}$ или на дифракционной решетке, шаг d которой сравним с $\lambda_{св}$.

Волновыми свойствами обладают атомы, входящие в состав молекул, нуклоны, входящие в состав ядер атомов, а также молекулы, состоящие из атомов. Изучая явления интерференции и дифракции микрочастиц с заданным импульсом $\mathbf{p}$ (см. § 7.1), можно

измерить дебройлевскую длину волны λ, а следовательно, определить постоянную Планка h. Во всех подобных опытах величина h оказывается совпадающей с постоянной Планка, измеренной другими методами (см. гл. 4).

Ввиду близкой аналогии поведения электромагнитных волн и микрочастиц вещества при рассеянии на объектах с размерами $\lambda \sim d$ было введено понятие некоторой вспомогательной функции $\psi(\mathbf{r}, t)$, называемой *волновой функцией*, с помощью которой можно проводить расчеты интерференции и дифракции частиц вещества в соответствующих силовых полях.

Полная релятивистская энергия частицы

$$\varepsilon = m_{0i}c^2/\sqrt{1-(v/c)^2} + U(\mathbf{r}). \tag{3.4}$$

При $v \ll c$ (только при этом условии имеет смысл говорить о потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$)

$$\varepsilon \approx m_{0i}c^2 + m_{0i}v^2/2 + U(\mathbf{r}) = m_{0i}c^2 + E, \tag{3.5}$$

где E — полная энергия в классическом понимании.

Движение микрочастицы с импульсом

$$\mathbf{p} = m_{0i}\mathbf{v}/\sqrt{1-(v/c)^2} \approx m_{0i}\mathbf{v} \tag{3.6}$$

можно описать плоской монохроматической волной де Бройля, которую чисто формально представляют в комплексном виде:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= A_0 \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}[\varepsilon t - (\mathbf{pr})]\right\} = \\ &= A_{0_x}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)\right]\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t\right) = \\ &= \psi_0(\mathbf{r})\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t\right) = f + ig,\end{aligned} \tag{3.7}$$

где A_0 — амплитуда волновой функции; f и g — вещественные функции координат и времени.

Это выражение можно записать в иной форме:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= A_0 \exp[-i(\omega_\varepsilon t - \mathbf{kr})] = \\ &= A_0 \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)]\exp(-i\omega_\varepsilon t) = \\ &= \psi_0(\mathbf{r})\exp[-i(\omega_0 + \omega)t],\end{aligned} \tag{3.7а}$$

где $\omega_\varepsilon = \varepsilon/\hbar = \omega_0 + \omega$, $\omega_0 = m_{0i}c^2/\hbar$, $\omega = E/\hbar$ — угловые частоты соответствующего волнового процесса; $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ — *волновой вектор*, абсолютное значение которого равно $2\pi/\lambda$.

Видно, что при $E \to 0$ в волновую функцию входит временно́й множитель, определяемый лишь внутренними свойствами частицы (ω_0), так как $\omega \to 0$.

Как отмечалось, волновая функция является вспомогательной математической формой для нахождения *функции распределения*

или *поля распределения* частицы в пространстве *).

$$w(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, t)\,\psi^*(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi_0(\mathbf{r})|^2 = f^2 + g^2. \quad (3.8)$$

В частности, из (3.8) следует, что частица с определенным, точно заданным значением импульса $\mathbf{p} = \text{const}$ равномерно «размазана» по всему пространству, т. е. не локализована в определенной точке пространства, так как для нее

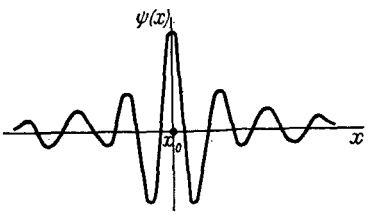


Рис. 3.1

$$w(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |A_0|^2 = \text{const}.$$

Итак, если импульс частицы точно известен (т. е. $\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = 0$), то значение ее координаты совершенно неопределенно ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = \infty$). Естественно, что такое состояние частицы является математической абстракцией, так как в любом реальном случае всегда имеется определенная степень локализации частицы вблизи некоторой точки (точек) пространства, но при этом импульс частицы не является точно определенным. Волновая функция такого состояния частицы, называемого *волновым пакетом* («цугом» волн), имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\mathbf{p}) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}[\varepsilon_p t - (\mathbf{pr})]\right\} d\mathbf{p}, \quad (3.9)$$

т. е. $\psi(\mathbf{r}, t)$ представляет собой разложение волновой функции $\psi(\mathbf{p})$ в интеграл Фурье по плоским монохроматическим волнам (3.6). Здесь $\psi(\mathbf{p})$ — функция, характеризующая распределение амплитуды монохроматической волны по импульсам $\mathbf{p}$. Это означает, что волновой пакет, описывающий на волновом языке движение реальной частицы, можно представить в виде суперпозиции (наложения) бесконечного числа плоских волн (рис. 3.1). Согласно теории интегралов Фурье функцию $\psi(\mathbf{p})$ можно выразить через $\psi(\mathbf{r}, t)$:

$$\psi(\mathbf{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\mathbf{r}, t) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}[\varepsilon_p t - (\mathbf{pr})]\right\} d^3r, \quad (3.10)$$

где $d^3r \equiv d\mathbf{r} \equiv d\tau$ — элемент объема.

Таким образом, прямое и обратное преобразование Фурье представляют собой *интегральные операторы*, позволяющие переходить от волновой функции $\psi(\mathbf{r})$, заданной в пространстве координат, к волновой функции $\psi(\mathbf{p})$, заданной в импульсном «пространстве», и наоборот. Следовательно, волновая функция не является обыч-

*) Как известно из электродинамики, для световых волн в вакууме плотность энергии $w_{\text{эм}} = (\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2)/8\pi$, где $\vec{\mathcal{E}}$ и $\vec{\mathcal{H}}$ — векторы напряженности электрического и магнитного полей. Таким образом, вещественная f и мнимая g части функции ψ являются аналогами $\mathcal{E}$ и $\mathcal{H}$.

ной волной, которая может распространяться только в обычном пространстве координат. Поэтому ψ-волны в *многомерном (конфигурационном) пространстве* следует рассматривать лишь как *волны вероятности.*

Кроме того, в квантовой механике ввиду непосредственной связи между двумя представлениями волновых функций — координатным и импульсным — нет необходимости одновременно задавать значения $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{p})$. Для полного описания состояния микрочастицы достаточно задать волновую функцию лишь в одном из указанных представлений — либо $\psi(\mathbf{r})$, либо $\psi(\mathbf{p})$.

Периодически следующие волновые пакеты можно представить разложением в ряд Фурье по монохроматическим волнам. Например, в случае одномерного движения частицы на оси x волновая функция имеет вид

$$\psi(x,\ t) = \sum_{\omega} a_{\omega} \cos(\omega t - \mathrm{k}_x x), \tag{3.11}$$

где a_ω — коэффициенты разложения, характеризующие вклад отдельных гармоник; $\mathrm{k}_x = 2\pi/\lambda$ — *волновое число.*

Главный максимум этой функции при $a_\omega > 0$ расположен в точке $t = 0$ и $x = 0$, т. е. в этой точке происходит положительная интерференция всех гармоник. Локализация волнового пакета в любой момент времени $t \neq 0$ характеризуется положением главного максимума, для которого

$$d(\omega t - \mathrm{k}_x x)/d\omega = 0. \tag{3.12}$$

Отсюда получается выражение для *групповой скорости* перемещения волнового пакета:

$$v_{\text{гр}} = x/t = d\omega/d\mathrm{k} = dE/dp. \tag{3.13}$$

Если изменение энергии частицы связано с действием силы $\overline{\mathcal{F}} = d\mathbf{p}/dt$, то $dE = \overline{\mathcal{F}}\, d\mathbf{x}$. Поэтому

$$dE = (d\mathbf{p}/dt)\, d\mathbf{x} = \mathbf{v}\, d\mathbf{p} = v\, dp,$$

так как направления скорости и изменения импульса совпадают. Из этого следует, что групповая скорость волнового пакета $v_{\text{гр}}$ совпадает со скоростью частицы v.

Фазовая скорость распространения волны де Бройля

$$v_{\phi}(\omega,\ \mathbf{p}) = \lambda(\mathbf{r})/T = \omega/\mathrm{k}(\mathbf{r}) = \varepsilon/p(\boldsymbol{r}). \tag{3.14}$$

Так как $\omega = \varepsilon/\hbar = m_i c^2/\hbar$, а $\mathrm{k} = p/\hbar = m_i v/\hbar$, то $v_\phi = c^2/v > c$, т. е. для волн де Бройля $v_\phi > c$. Этот вывод не противоречит теории относительности, так как волну де Бройля нельзя сопоставить ни с переносом «сигналов», ни с переносом энергии *). Ее следует рассматривать лишь как фиктивную (нематериальную) волну вероятности, или как «волну фазы, пилотирующую перемещение энергии» (Луи де Бройль, 1923).

*) Для фотонов в вакууме $v = c$ и $v_\phi = c^2/c = c$.

§ 3.2. СООТНОШЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ ГАЙЗЕНБЕРГА

Дебройлевские волны обладают дисперсией даже в вакууме, т. е. волновые пакеты со временем «расплываются». Естественно, что с реальными микрочастицами при этом не происходит никаких изменений. Такое поведение поля распределения $w(\mathbf{r}, t)$ свободной частицы (*эффект «расплывания»*) обусловлено одним из наиболее фундаментальных принципов, которому подчиняется поведение любых микрочастиц, — принципом неопределенностей (В. Гайзенберг, 1927). Согласно этому принципу нельзя одновременно точно задать значения некоторых сопряженных пар физических величин, характеризующих состояние микрочастицы, таких, как координаты x, y, z и составляющие импульса p_x, p_y, p_z, энергия E в некотором состоянии и время жизни $\Delta t = \tau$ в этом же состоянии. Согласно Гайзенбергу неопределенности в состоянии частицы Δx, Δy, Δz, Δp_x, Δp_y, Δp_z, ΔE, Δt и т. п. присущи не неумению измерить точно координату, импульс, энергию или интервал времени, а самой природе микромира, связанной с волновыми свойствами вещества. Связь между этими неопределенностями выражается следующими соотношениями:

$$\Delta x \Delta p_x \geqslant \hbar, \tag{3.15}$$

$$\Delta y \Delta p_y \geqslant \hbar, \tag{3.16}$$

$$\Delta z \Delta p_z \geqslant \hbar, \tag{3.17}$$

$$\Delta E \Delta t \geqslant \hbar. \tag{3.18}$$

Из этих соотношений видно, что чем точнее пытаться локализовать частицу, например, пропуская ее через узкую щель шириной Δx, тем больше из-за дифракционного рассеяния волны на этой щели будет «расплывание» частицы по импульсу, так как согласно (3.15) $\Delta p_x \geqslant \hbar/\Delta x$.

Из оптики известно, что в результате дифракции на диафрагме диаметром d происходит размытие плоской электромагнитной волны на угол

$$\theta \approx \lambda_{\text{св}}/d. \tag{3.19}$$

При рассеянии частицы на угол θ изменение ее импульса $\Delta p_x = p_x \operatorname{tg} \theta$. Если угол $\theta \ll 1$, то $\Delta p_x \approx p_x \theta$.

Из формулы де Бройля (3.3) следует, что $\Delta p_x = \hbar\theta/\lambda$. Подставив это значение Δp_x в соотношение неопределенностей (3.15), получим выражение для угла дифракции $\theta \geqslant \lambda/\Delta x$, аналогичное (3.19). Эта величина определяет ширину дифракционного максимума при рассеянии волны де Бройля. Чем больше энергия частицы, тем меньше длина волны λ и тем в меньшей степени проявляется дифракция частицы на заданной щели шириной Δx. При очень высокой энергии, когда $\lambda \ll \Delta x$, для описания движения частицы можно использовать обычную классическую механику, подобно тому как в оптике при $\lambda_{\text{св}} \ll d$ можно ограничиться геометрическим приближением (геометрическая оптика).

Из формулы (3.18) следует, что для определения энергии с точностью ΔE необходим интервал времени Δt, не меньший $\hbar/\Delta E$. Величина временно́го интервала Δt в (3.18) имеет также смысл времени жизни τ квантовой системы в данном возбужденном состоянии. Чем меньше τ, тем больший интервал занимает энергетическая полоса, в которой может находиться частица в данном силовом поле. Так как согласно гипотезе квантов (М. Планк, 1900)

$$E = \hbar\omega, \qquad (3.20)$$

то $\Delta E = \hbar\Delta\omega$ и формулу (3.18) можно переписать в виде

$$\Delta\omega\Delta t \approx 1. \qquad (3.21)$$

Это классическое («радиотехническое») «соотношение неопределенностей», связывающее длительность огибающей волнового пакета электромагнитного сигнала Δt (длительность импульса) с полосой частот $\Delta\omega$, составляющих волновой пакет. Для электромагнитных волн фазовая скорость в вакууме не зависит от частоты и совпадает со скоростью света. Поэтому все составляющие волнового пакета движутся синфазно и форма волнового поля остается неизменной.

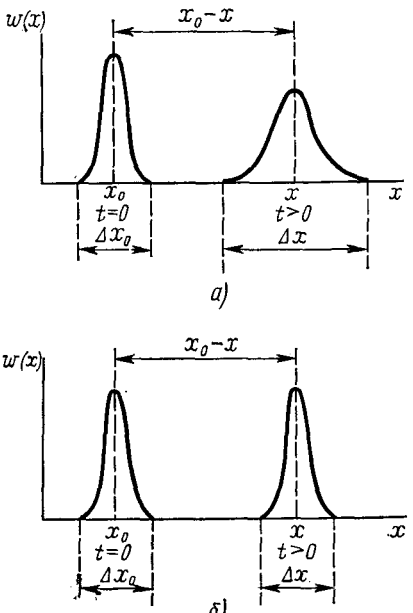


Рис. 3.2

Как указывалось, волны де Бройля ведут себя совершенно подругому: в вакууме, т. е. в отсутствие силовых полей, наблюдается эффект «расплывания» волновых пакетов. Если при $t = 0$ центр тяжести волнового пакета находился в точке $x = x_0$, а волновая функция имела вид $\psi(x_0, 0)$, то в момент времени $t > 0$ степень «расплывания» частицы Δx увеличится, т. е. вид волновой функции, в следовательно, и функции распределения $w(x, t) = |\psi(x, t)|^2$ не сохранится (рис. 3.2, *а*).

Предположим, что этого не происходит, тогда ширина волнового пакета Δx_0, характеризующая степень его локализации, должна оставаться неизменной (рис. 3.2, *б*). Так как скорость движения «центра тяжести» волнового пакета

$$v_0 = (x - x_0)/t,$$

а размытие по скоростям в момент времени t характеризуется неравенством

$$v_{\max} = [(x - x_0 + \Delta x_0)/t] > v > [(x - x_0 - \Delta x_0)/t] = v_{\min},$$

то неопределенность скорости

$$\Delta v = 2\Delta x_0/t.$$

Отсюда неопределенность импульса

$$\Delta p_x = 2m_i \Delta x_0/t. \tag{3.22}$$

Если рассматривать достаточно большой промежуток времени (в пределе $t \to \infty$), то при $\Delta x_0 = \text{const}$ $\Delta p_x \to 0$.

Таким образом, «размазанность» по величине импульса должна со временем уменьшаться и при $t \to \infty$ может стать бесконечно малой при любом конечном значении Δx_0. Но это противоречит принципу неопределенностей (3.15). Следовательно, эффект «расплывания» пакетов волн де Бройля вытекает не только из зависимости $v_\phi(\omega)$ даже для вакуума, но и из соотношения неопределенностей Гайзенберга. Оценим величину этого «расплывания», используя соотношение (3.15):

$$\Delta p_x \Delta x = [m_i (\Delta x_0 + \Delta x) \Delta x/t] \approx \hbar. \tag{3.23}$$

При $\Delta x_0 \ll \Delta x$

$$\Delta x = \sqrt{\hbar t/m_i}. \tag{3.24}$$

Для электрона ($m_i = m_{0e}$) даже за время, равное 10 нс (10^{-8} с), $\Delta x \approx 2{,}6$ мкм (т. е. $\Delta x \gg r_e$). Если же рассматривать движение макрочастицы с массой $m_i \approx 1$ г, то за время в 1 год ($t = 3{,}5 \cdot 10^7$ с) «расплывание» волнового пакета не превысит $2 \cdot 10^{-12}$ м.

Таким образом, для микрочастицы «расплывание» волновых пакетов в вакууме, предсказываемое соотношением неопределенностей, является столь большим по сравнению с характерными размерами самой микрочастицы *), что это указывает на неприменимость описания движения свободных микрочастиц в вакууме с помощью пакета волн де Бройля. Состояние свободной микрочастицы в вакууме обычно описывается монохроматической волной (либо плоской, либо сферической). Как было показано, такое состояние частицы ($\Delta p_x = 0$) в соответствии с принципом неопределенностей характеризуется «расплыванием» по всему пространству ($\Delta x = \infty$). Моделью микрочастицы (чисто символической) при этом может быть материальная точка, движущаяся по инерции. Использование волновой функции $\psi(x, t)$ для описания движения частицы в свободном от поля пространстве или в силовом поле $U(x)$, мало изменяющемся на длине волны $\lambda = 2\pi\hbar/p$, в этих случаях не является необходимым, так как это приводит либо к размытию частицы по всему пространству при $p_x = \text{const}$, либо к нефизическому результату — эффекту «расплывания», если волновая функция представляет собой волновой пакет. Для макрочастиц с массой, превышающей на много порядков массу микрочастиц, «расплывание» столь незначительно по сравне-

*) В квантовой физике не имеет смысла говорить о радиусе микрочастицы как о строго определенной величине.

нию с размерами частицы, что им можно пренебречь. Такие частицы всегда ведут себя чисто классически. Принцип неопределенностей для них не играет роли.

Соотношения (3.15)—(3.17) можно записать в более общем виде

$$\Delta q \, \Delta p \geqslant \hbar, \tag{3.25}$$

где Δq и Δp—соответственно обобщенная координата и сопряженный с ней импульс.

Например, имеется соотношение

$$\Delta \varphi_z \, \Delta P_z \geqslant \hbar, \tag{3.26}$$

где $\Delta \varphi_z$—неопределенность в азимутальном угле (угол поворота в плоскости xy); ΔP_z—z-я компонента момента количества движения микрочастицы.

С принципом неопределенностей Гайзенберга некоторые физики пытались связать возможность нарушения в микромире *принципа причинности*, выдвигали *принцип индетерминизма* в применении к микрочастицам. Однако для этого нет оснований. Принцип неопределенностей—лишь математическое выражение того факта объективной реальности, что общепринятые в классической физике понятия о физических величинах (таких, например, как координата и импульс) применимы к микрообъектам лишь в ограниченной степени, т. е. с некоторым приближением. Процессы взаимодействия, в которых участвуют микрочастицы, а также процессы внутри самих микрообъектов (ядрах атомов, атомах, молекулах) нельзя описать с помощью наглядных механических моделей. Они качественно отличаются от законов классической механики. Отсутствие наглядных моделей в микромире приводит к представлению о микрочастице как о некотором «гибриде», обладающем свойствами частицы и волны. Такой *корпускулярно-волновой дуализм*, конечно, является лишь вынужденным способом описания микромира, своеобразным раздвоением *понятий* об этом, непосредственно не воспринимаемом нашими ощущениями мире. Дело в том, что еще полностью не известна природа разнообразных микрообъектов, безусловно являющихся единым целым, которое пока чисто условно называют волной-частицей. Невозможность точного предсказания траектории частицы или изменения с течением времени ее импульса после взаимодействия частицы с заданным мелкомасштабным силовым полем не означает, однако, приписывания «свободы воли» электрону или другой микрочастице, а говорит лишь о том, что эти объекты природы подчиняются другим физическим законам и что им присущи другие физические характеристики, например волновая функция $\psi(x, t)$, а не координата $x(t)$ как функция времени. Задание же волновой функции для начального момента времени $t=0$, т. е. $\psi(x_0, 0)$, полностью определяет квантовомеханическое поведение частицы в будущем, аналогично тому как задание координат и импульсов в начальный момент времени определяет траекторию «классической» частицы в заданном силовом поле. Разница состоит в том, что для макрочастицы можно предсказать вид функций $x(t)$ и $p(t)$,

а для микрочастицы — лишь вид функции распределения, т. е. вычислить вероятность $w(x, t)\,dx$ или $w(p, t)\,dp$ локализации частицы в некотором интервале координат (от x до $x+dx$) или импульсов (от p до $p+dp$). Таким образом, предсказания поведения микрочастиц всегда носят вероятностный характер.

Если известна функция распределения $w(x_0, 0)$ начального состояния частицы, то функция распределения $w(x, t)$ может быть определена однозначно из решения дифференциального уравнения первого порядка относительно времени (см. § 3.3), заменяющего для микрочастиц уравнение движения (3.1). Принцип причинности требует, чтобы, зная начальное состояние частицы, можно было предсказать ее поведение в будущем.

Из сказанного следует, что в квантовой (волновой) механике этот принцип не нарушается. Однако детерминизм в этом случае носит иной, *вероятностный характер*, что лишь подтверждает невозможность перенесения *механических концепций* классической физики на область микромира. По точному и образному выражению В. И. Ленина, „признание каких-либо неизменных элементов, «неизменной сущности вещей» и т. п. не есть материализм, а есть *метафизический*, т. е. антидиалектический материализм“ *). Диалектический же метод требует отказа от классических представлений при переходе к описанию микрочастиц, пространственно-временные масштабы и физические свойства которых резко отличаются от привычных в обиходе, на производстве или в лабораторных масштабах свойств макротел, описываемых моделью материальной точки. Квантовая механика как раз и является той областью физики, которая позволяет с достаточной степенью точности описывать и предсказывать поведение частиц на молекулярном, атомном и субатомном уровнях. Из релятивистского квантового уравнения Дирака (см. § 1.3), например, вытекает возможность рождения и аннигиляции пар частица — античастица. Очевидно, ничего подобного не могло бы произойти, если бы микрочастица была некоторым маленьким «шариком», описываемым полностью заданием шестерки чисел (x, y, z, p_x, p_y, p_z) и не имеющим больше никаких свойств.

§ 3.3. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Если микрочастица движется в некотором силовом поле $U(\mathbf{r})$, то ее фазовая скорость v_Φ непрерывно изменяется, что приводит к явлению, аналогичному преломлению электромагнитной волны в среде с изменяющимся показателем преломления $n(\mathbf{r})$. Связь между характером силового поля и состоянием микрочастицы можно найти из основного уравнения квантовой механики — *уравнения Шредингера* (Э. Шредингер, 1926). Это уравнение нельзя строго вывести, как не выводятся уравнения движения макрочастиц Ньютона или уравнения электромагнитного поля Максвелла. Однако используя

*) Ленин В. И. Материализм и эмпириокритицизм. — Полн. собр. соч., т. 18, с. 275, 276.

выражение (3.7) для волновой функции $\psi(\mathbf{r}, t)$, можно получить связь между волновой функцией и силовым полем $U(\mathbf{r})$ в виде уравнения Шредингера.

Дифференцируя ψ по времени, получим

$$\partial\psi/\partial t = -(i/\hbar)(E+\hbar\omega_0)\psi = \\ = -(i/\hbar)(E+\hbar\omega_0)\psi_0(\mathbf{r})\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E+\hbar\omega_0)t\right], \qquad (3.27)$$

откуда

$$E+\hbar\omega_0 = i\hbar\frac{1}{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial t}. \qquad (3.28)$$

Дифференцируя ψ по x дважды, получим

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 p_x^2\psi. \qquad (3.29)$$

Аналогичный вид имеют выражения $\partial^2\psi/\partial y^2$ и $\partial^2\psi/\partial z^2$. Отсюда

$$p_x^2 = -\hbar^2\frac{1}{\psi}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}, \qquad (3.30)$$

$$p_y^2 = -\hbar^2\frac{1}{\psi}\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}, \qquad (3.31)$$

$$p_z^2 = -\hbar^2\frac{1}{\psi}\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}. \qquad (3.32)$$

Полная энергия частицы

$$\varepsilon \approx m_{0i}c^2 + m_{0i}v^2/2 + U(\mathbf{r}) = m_{0i}c^2 + E. \qquad (3.33)$$

При этом кинетическая энергия частицы

$$K = p^2/2m_i = (p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2m_i. \qquad (3.34)$$

Длина волны де Бройля $\lambda(\mathbf{r})$ может быть выражена в каждой точке $\mathbf{r}$ силового поля $U(\mathbf{r})$ через полную энергию классической (нерелятивистской) физики:

$$E = \varepsilon - m_{0i}c^2 \qquad (3.35)$$

и потенциальную энергию $U(\mathbf{r})$:

$$E = K + U(\mathbf{r}), \qquad (3.36)$$

$$\lambda(\mathbf{r}) = 2\pi\hbar/\sqrt{2m_{0i}K} = 2\pi\hbar/\sqrt{2m_{0i}[E-U(\mathbf{r})]}. \qquad (3.37)$$

Для нерелятивистского случая слагаемым $\hbar\omega_0$ в (3.28) можно пренебречь. Тогда, подставляя в левую часть уравнения (3.36) выражение (3.28), а в правую часть выражение (3.34), с учетом соотношений (3.30), (3.31), (3.32), полагая $U(\mathbf{r}) = 0$, получим *уравнение Шредингера*

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_{0i}}\nabla^2\psi, \qquad (3.38)$$

где $\nabla^2 \equiv \Delta \equiv \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ — оператор Лапласа в декартовой системе координат *).

В наиболее компактном виде волновое уравнение Шредингера, содержащее время, записывается таким образом:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \tag{3.38a}$$

где $\hat{H} \equiv -(\hbar^2/2m_{0i})\Delta + \hat{U}(\mathbf{r})$ — гамильтоновский оператор энергии (гамильтониан) для одной частицы, в котором первый член является оператором кинетической энергии $\hat{K}(\mathbf{p})$, а второй — оператором потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$ **).

Уравнение Шредингера вида (3.38) или (3.38а) называется *волновым уравнением Шредингера.* Если в этом уравнении заменить ψ на его значение (3.7), а $\partial\psi/\partial t$ — на его значение (3.27), то зависимость от времени исключается и получается так называемое *амплитудное*, или *стационарное уравнение Шредингера* ***):

$$\hat{H}\psi_0(\mathbf{r}) = E\psi_0(\mathbf{r}), \tag{3.39}$$

или

$$\Delta\psi_0(\mathbf{r}) + (2m_{0i}/\hbar^2)[E - U(\mathbf{r})]\psi_0(\mathbf{r}) = 0. \tag{3.39a}$$

Еще раз следует подчеркнуть, что проведенное рассмотрение не является выводом уравнения Шредингера. Лишь сравнение с экспериментом предсказаний поведения микрочастиц в силовых полях, вытекающих из решения уравнения Шредингера, может служить проверкой его правильности.

Уравнение Шредингера является однородным дифференциальным уравнением второго порядка. Следовательно, волновая функция ψ_0 определяется из (3.39) с точностью до произвольного постоянного коэффициента, величину которого можно найти из условия нормировки волновой функции:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0\psi_0^* d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1, \tag{3.40}$$

где $d^3r \equiv d\tau = dx\,dy\,dz$ — элемент объема, а интеграл берется по всему пространству.

Физический смысл этого условия состоит в том, что вероятность обнаружить частицу в какой-либо точке пространства есть достоверность. Функция распределения $w(\mathbf{r}) = |\psi_0(\mathbf{r})|^2$ должна быть однозначной функцией r. Поэтому и волновая функция $\psi_0(\mathbf{r})$ должна

*) В сферической системе координат (r, ϑ, φ)

$$\Delta \equiv \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

**) Эта операция сводится к простому умножению волновой функции $\psi(\mathbf{r}, t)$ на функцию $U(\mathbf{r}, t)$. Член, соответствующий энергии покоя $m_{0i}c^2$, в нерелятивистском уравнении Шредингера опускается.

***) Иногда его называют также *координатным уравнением Шредингера.*

быть однозначной функцией координат и согласно условию (3.40) не должна нигде обращаться в бесконечность. Если величина $K = E - U(\mathbf{r})$ конечна, то из уравнения Шредингера (3.39) следует, что лапласиан $\Delta\psi_0(\mathbf{r})$ также должен быть конечен, т. е. ни одна из вторых производных от ψ_0 по координатам нигде не обращается в бесконечность. Но это возможно лишь при условии, что первые производные от ψ_0 по координатам есть непрерывные функции. Конечная функция, производные которой непрерывны, и сама должна быть непрерывной функцией координат.

Силовое поле $U(\mathbf{r})$ может иметь поверхности разрыва, но при этом требование непрерывности волновой функции сохраняется. В область, где $U(\mathbf{r}) \to \infty$, частица не может проникнуть. Поэтому здесь $\psi_0 = 0$. Поскольку по условию непрерывности волновая функция должна обращаться в нуль на границе указанной области, $d\psi_0/dt$ на этой границе может изменяться скачком.

Итак, исходя из физического смысла функции распределения, решением уравнения Шредингера может быть не любая математически возможная функция, а лишь такая, которая удовлетворяет определенным условиям. Как следует из предыдущих рассуждений, имеются четыре таких условия. Волновая функция должна быть: 1) *конечной функцией* $\mathbf{r}$; 2) *однозначной функцией* $\mathbf{r}$; 3) *непрерывной функцией* $\mathbf{r}$; 4) *производные* от волновой функции по $\mathbf{r}$ также должны быть *непрерывными функциями*. Следовательно, волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера, не должна иметь ни разрывов, ни изломов во всей рассматриваемой области изменения координат. Вид функции $U(\mathbf{r})$ определяет значения энергии E, которым соответствуют решения уравнения Шредингера, удовлетворяющие указанным условиям. Как будет показано далее, в зависимости от вида силового поля удовлетворить всем этим условиям можно либо при любых значениях параметра E, либо только при дискретных его значениях. Возможны также случаи, когда в одной области изменения $U(\mathbf{r})$ значения E оказываются дискретными, а в другой — непрерывными.

Значения энергии E, при которых уравнение Шредингера имеет решения, удовлетворяющие граничным условиям и физическому смыслу функции распределения $\omega(\mathbf{r})$, принято называть *собственными значениями* (*характеристическими числами*) уравнения Шредингера. Совокупность собственных значений E_i ($i = 1, 2, 3, \ldots \ldots (g-1), g$) образует *спектр собственных значений* уравнения Шредингера. Этот спектр в зависимости от характера функции $U(\mathbf{r})$ может быть *дискретным, сплошным* или *смешанным*. Волновые функции $\psi_{0i}(\mathbf{r})$, являющиеся решениями уравнения Шредингера при собственных значениях энергии E_i, называются *собственными* (*фундаментальными*) *функциями* уравнения Шредингера. Если при одном и том же собственном значении E_i имеется несколько (например, g) собственных функций ($\psi_{0i}^{(1)}, \psi_{0i}^{(2)}, \psi_{0i}^{(3)}, \ldots, \psi_{0i}^{(g)}$), то это означает, что такое квантовое состояние *вырождено*. При $g > 1$ говорят об *g-кратном вырождении*. Каждая из невырожденных собственных волновых функций является независимым решением уравнения Шредин-

гера. Это свойство независимости (несовместимости) решений уравнения Шредингера называется *ортогональностью* волновых функций. Математически указанное свойство выражается в том, что между различными волновыми функциями, например между функцией $\psi_{0i}(\mathbf{r})$, соответствующей $E=E_i$, и функцией $\psi_{0k}(\mathbf{r})$, соответствующей $E=E_k$, отсутствует какая-либо корреляция, т. е. интеграл, взятый по всему пространству от произведения $\psi_{0i}(\mathbf{r})$ на комплексно сопряженную функцию $\psi^*_{0k}(\mathbf{r})$, равен нулю, если $i \neq k$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{0i}(\mathbf{r})\,\psi^*_{0k}(\mathbf{r})\,d^3r = 0. \tag{3.41}$$

Условие нормировки (3.40) и условие ортогональности волновых функций (3.41) обычно объединяют в одно *условие ортонормировки*:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{0i}(\mathbf{r})\,\psi^*_{0k}(\mathbf{r})\,d^3r = \delta_{ik}, \tag{3.42}$$

где δ_{ik}—так называемый *символ Кронекера* ($\delta_{ik}=1$ при $i=k$; $\delta_{ik}=0$ при $i\neq k$).

Совокупность всех собственных волновых функций уравнения Шредингера при заданном $U(\mathbf{r})$ принято называть *семейством волновых функций*. Оно называется *замкнутым*, если любая волновая функция, не принадлежащая этому семейству, но удовлетворяющая тем же граничным условиям, может быть разложена в ряд по собственным волновым функциям семейства. Если спектр собственных значений E_i сплошной, то разложение может быть осуществлено с помощью интеграла Фурье.

Амплитудное уравнение Шредингера (3.39) можно представить в виде

$$\nabla^2\psi_0(\mathbf{r}) + (2m_{0i}K/\hbar^2)\,\psi_0(\mathbf{r}) = 0. \tag{3.43}$$

Так как $K = p^2/2m_{0i}$, то уравнение (3.43) можно записать иначе:

$$\nabla^2\psi_0(\mathbf{r}) + \{4\pi^2/[\lambda(\mathbf{r})]^2\}\,\psi_0(\mathbf{r}) = 0, \tag{3.44}$$

где $\lambda(\mathbf{r})$ выражается формулой (3.37).

В случае электромагнитных волн $\lambda_{\text{св}} = c(\mathbf{r})/\nu = v_\phi/\nu$, а $\psi_0(\mathbf{r}) \rightarrow$ $\rightarrow u(\mathbf{r})$ [т. е. $\mathscr{E}(\mathbf{r})$ или $\mathscr{H}(\mathbf{r})$]. Тогда вместо (3.44) получим

$$\nabla^2 u(\mathbf{r}) + (\omega^2/v_\phi^2)\,u(\mathbf{r}) = 0. \tag{3.45}$$

В вакууме $v_\phi = c$, т. е.

$$\nabla^2 u(\mathbf{r}) + (\omega/c)^2\,u(\mathbf{r}) = 0. \tag{3.45а}$$

Таким образом, уравнение Шредингера является обычным волновым уравнением оптики, написанным для волн, у которых $\lambda = h/p$, т. е. для волн де Бройля.

В электродинамике изменение плотности электрического заряда в некоторой точке $\rho(\mathbf{r}, t)$ связано с плотностью тока (плотностью

потока заряда) в этой точке $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ *уравнением непрерывности* (закон сохранения заряда):

$$\partial\rho(\mathbf{r}, t)/\partial t + \operatorname{div}\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0. \tag{3.46}$$

Аналог этого уравнения в квантовой механике для любых (заряженных и нейтральных) микрочастиц легко получить из (3.38). Вначале запишем уравнение (3.38а) для волновой функции ψ^*, комплексно сопряженной с ψ:

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_{0i}}\nabla^2\psi^* + U\psi^*. \tag{3.47}$$

Умножим обе части этого уравнения на ψ, а уравнение (3.38) на ψ^* и вычтем из (3.38) выражение (3.47). Тогда получим

$$i\hbar\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} + \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right) + \frac{\hbar^2}{2m_{0i}}(\psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^*) = 0, \tag{3.48}$$

откуда

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi\psi^*) + \frac{i\hbar}{2m_{0i}}\operatorname{div}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = 0, \tag{3.49}$$

или

$$\partial w(\mathbf{r}, t)/\partial t = -\operatorname{div}[(i\hbar/2m_{0i})(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)] = 0. \tag{3.50}$$

Здесь $w(\mathbf{r}, t) = \psi\psi^* = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ — плотность вероятности локализации частицы вблизи точки $\mathbf{r}$, а

$$\mathbf{J} = (i\hbar/2m_{0i})(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) \tag{3.51}$$

— *вектор плотности потока вероятности.*

Так как функцию распределения $w(\mathbf{r}, t)$ также можно рассматривать как *среднюю плотность частиц*, а $\mathbf{J}$ — как средний поток частиц через единицу площади в единицу времени, то уравнение

$$\partial w/\partial t + \operatorname{div}\mathbf{J} = 0 \tag{3.52}$$

следует понимать как закон сохранения числа частиц (точнее, массы частиц). В релятивистской квантовой механике закон сохранения числа частиц, как известно, не выполняется, так как частицы могут аннигилировать с античастицами, а при $E > 2m_{0i}c^2$ — рождаться (парами). Однако закон сохранения массы (энергии) и электрического заряда выполняется всегда.

Следует также иметь в виду, что такая частица, как фотон, у которой масса покоя равна нулю, при всех условиях является релятивистской, способной рождаться и исчезать при любых (в том числе сколь угодно малых) энергиях. При $E > 2m_{0i}c^2$ все частицы становятся подобными фотонам (электромагнитному полю). Поэтому в релятивистском случае вместо шредингеровского аппарата квантовой механики следует пользоваться методами *квантовой теории поля* (электронно-позитронное поле, нуклонное поле, мезонное поле и т. п.), в частности *методом вторичного квантования* (см. гл. 4). Сущность этого метода состоит в использовании в качестве независимых переменных вместо набора механических величин ($\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$, E), характеризующих состояние частиц, чисел частиц в этих состояниях.

Умножив w и $\mathbf{J}$ на массу частицы m_{0i} (или на ее заряд e_i), можно получить уравнения непрерывности, связывающие среднюю плотность вещества (массы или заряда) и среднюю плотность потока вещества (массы или заряда). Смысл этих уравнений заключается в том, что изменение плотности массы (заряда) в некоторой бесконечно малой области пространства обусловлено втеканием или вытеканием массы (заряда) через поверхность, ограничивающую эту область.

Если микрочастица находится также в магнитном поле $\overline{\mathcal{H}} = \mathrm{rot}\,\mathbf{A}$ ($\mathbf{A}$ — вектор-потенциал электромагнитного поля), то в формулу для вектора плотности потока вероятности частиц добавляется еще один член:

$$\mathbf{J} = (i\hbar/2m_{0i})\,(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) - (e_i/m_{0i}c)\,\mathbf{A}\psi\psi^*, \qquad (3.53)$$

характеризующий взаимодействие микрочастицы с полем.

§ 3.4. КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

Квантовая механика в качестве предельного случая ($\hbar \to 0$) содержит в себе классическую механику Ньютона. Результаты, полученные с помощью уравнения Шредингера, всегда можно экстраполировать на макроскопическую область, в то время как экстраполяция классической механики на область атомных и субатомных размеров недопустима. Используя уравнение Шредингера и уравнение непрерывности (3.52), можно получить выражение

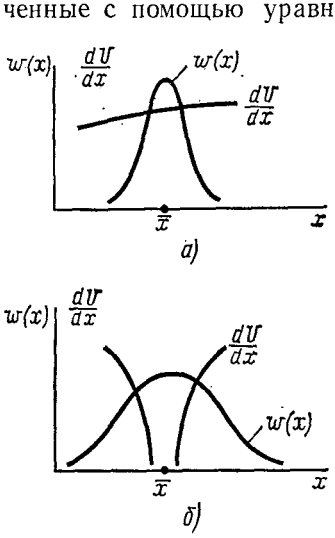


Рис. 3.3

$$m_{0i}\,(d^2\bar{x}/dt^2) = \int \psi^*\,[-\partial U\,(x)/\partial x]\,\psi d\tau, \qquad (3.44)$$

где $\bar{x}$ — «центр массы» микрочастицы («центр тяжести» волнового пакета, рис. 3.3); $[-\partial U\,(x)/\partial x]$ — x-я компонента силы, действующей на частицы; $d\tau$ — элемент объема.

Из выражения (3.54) следует, что «центр тяжести» волнового пакета движется с ускорением, определяемым массой частицы и средней величиной силы, действующей на эту частицу. Данное утверждение называется *теоремой о средних значениях* или *теоремой Эренфеста* (П. Эренфест, 1927), являющейся как бы мостом между квантовой и классической механикой.

Если в пределах «расплывания» волнового пакета сила постоянна или мало изменяется (рис. 3.3, *а*), то в (3.54) $\partial U\,(x)/\partial x$ под интегралом можно заменить его значением в точке $\bar{x}$. Тогда с учетом

условия (3.40) интеграл в (3.54) будет равен единице. Следовательно, вместо (3.54) получится обычное классическое уравнение движения Ньютона:

$$m_{0i}\,(d^2\bar{x}/dt^2) = -[\partial U\,(x)/\partial x]_{x=\bar{x}}. \qquad (3.55)$$

Очевидно, такие же уравнения можно записать и для двух других декартовых координат $\bar{y}$ и $\bar{z}$.

Таким образом, движение микрочастиц в *макроскопических силовых полях* (в полях, слабо зависящих от координат x, y и z на расстояниях порядка дебройлевской длины волны) подчиняется законам ньютоновской механики, которая является частным случаем более общей механики частиц — волновой (квантовой) механики. Это имеет место при движении электронов в различных электроннолучевых трубках, энергоанализаторах или других вакуумных электронных приборах. Рассмотрению закономерностей классического поведения заряженных частиц в таких «крупномасштабных» электрических и магнитных полях различной конфигурации посвящена гл. 2 настоящей книги.

Из выражения (3.54) видно также, что в случае, когда поле является резко неоднородным в области, где функция распределения частицы $w(x, t)$ отлична от нуля (*рис. 3.3, б*), классическая механика перестает описывать поведение частицы и необходимо строго (или приближенно) решать уравнение Шредингера.

Предельный переход от более общих законов квантовой механики к более простым законам классической механики аналогичен предельному переходу от волновой оптики к геометрической. В волновой оптике, опирающейся на уравнения Максвелла, компоненты электромагнитного поля $\bar{\mathscr{E}}(\mathbf{r})$ и $\bar{\mathscr{H}}(\mathbf{r})$ обычно представляют в комплексном виде: $u(\mathbf{r}) = a(\mathbf{r})\exp[i\varphi(\mathbf{r})]$, где $a(\mathbf{r})$ и $\varphi(\mathbf{r})$ — соответственно вещественные амплитуда и фаза. В геометрической оптике от рассмотрения волн переходят к лучам, ход которых определяется известным *принципом Ферма* (П. Ферма, 1891):

$$\int (ds/v_{\text{св}}) = \min, \qquad (3.56)$$

где ds — элементарный участок хода луча; $v_{\text{св}}$ — скорость распространения света.

Интеграл берется по всему пути луча. Величина $ds/v_{\text{св}}$ есть время прохождения светом участка ds. Следовательно, суть принципа Ферма заключается в том, что «оптическая длина пути» луча (а следовательно, и время распространения) должны быть минимально возможными. Но оптический путь определяет набег (сдвиг) фазы на всем пути луча. Таким образом, принцип Ферма можно трактовать так же, как принцип минимальной разности фаз при распространении света (в случае геометрической оптики говорят не о фазе, а об эйконале).

Умножив левую и правую части уравнения (3.56) на частоту ν, получим

$$\int (ds/\lambda) = \min. \qquad (3.56а)$$

Это означает, что вдоль пути луча должно укладываться минимальное число длин волн, а также то, что в геометрическом приближении рассматривается только направление распространения, соответствующее главному максимуму интерференционной (волновой) картины. Следовательно, геометрическое приближение будет достаточно хорошо описывать закономерности движения потоков электромагнитной энергии, если длина волны мала́ по сравнению с характерными размерами оптических элементов. При этом интерференционные максимумы более высоких порядков (так называемые зоны Френеля) будут очень близки к главному максимуму . Это соответствует случаю больших абсолютных значений разности фаз φ.

В классической механике существует *принцип наименьшего действия* (*принцип Мопертюи*), согласно которому некоторая величина S, называемая *действием* и имеющая размерность энергии, умноженной на время, должна быть минимальной *). Траектория в классической механике может быть найдена из принципа вариации следующего интеграла:

$$\delta S(x, y, z, t) = \delta \int_{t_0}^{t} \mathscr{L}(x, y, z, t)\, dt, \tag{3.57}$$

где $\mathscr{L}(x, y, z, t) = K - U(\mathbf{r})$ — *функция Лагранжа*, представляющая собой разность между кинетической и потенциальной энергиями.

Интеграл (3.57), вычисляемый вдоль траектории частицы, называется *интегралом действия*. Величина $\operatorname{grad}_v S = \mathbf{p}$ есть количество движения, т. е. импульс частицы, а $\operatorname{grad}_v (S/m_{0i}) = \mathbf{v}$ — ее скорость.

В квантовой механике состояние микрочастицы описывается волновой функцией $\psi(\mathbf{r}, t)$, являющейся решением уравнения Шредингера:

$$-(\hbar^2/2m_{0i})\,\Delta\psi + U(x, y, z)\,\psi = i\hbar\,(\partial\psi/\partial t). \tag{3.58}$$

В квазиклассическом методе приближенного решения этого уравнения, называемом также по имени его авторов *методом Вентцеля—Крамерса—Бриллюэна* (ВКБ-метод, 1926), волновую функцию отыскивают в виде

$$\psi(x, y, z, t) = a \exp(i\varphi) = \exp(iS/\hbar), \tag{3.59}$$

т. е. считается, что $S = \text{const}\,\varphi$, где коэффициент пропорциональности есть постоянная Планка $\hbar$. Поскольку фаза безразмерна, коэффициент пропорциональности должен иметь размерность действия. Величина $\hbar$ является естественным масштабом действия в микромире. Подставив (3.59) в уравнение Шредингера (3.58), получим уравнение для нахождения функции S:

$$-\partial S/\partial t = (\operatorname{grad} S)^2/2m_{0i} - (i\hbar/2m_{0i})\,\Delta S + U(\mathbf{r}). \tag{3.60}$$

Геометрическому пределу волновой оптики соответствует условие $\lambda_{св} \to 0$, квазиклассическому приближению волновой (квантовой)

*) В СИ размерность S выражается в Дж·с.

механики — условие $\lambda(h/p) \to 0$. Переход к малым λ, а следовательно, к большим изменениям фазы на небольших расстояниях можно осуществить при *любом значении p чисто формально* как переход к условию $\hbar \to 0$. Поэтому можно формально разложить классическую функцию действия S по степеням $(\hbar/i)$, считая $\hbar$ малым параметром:

$$S = S_0 + (\hbar/i) S_1 + (\hbar/i)^2 S_2 + \ldots \tag{3.61}$$

Подставив (3.61) в (3.60), приравняем члены при одинаковых степенях $\hbar$. Пренебрегая малыми членами, содержащими $\hbar^2$, получим

$$-\partial S_0/\partial t = [(\operatorname{grad} S_0)^2/2m_{0i}] + U(\mathbf{r}), \tag{3.62}$$

$$-\partial S_1/\partial t = [(\operatorname{grad} S_0 \operatorname{grad} S_1)/m_{0i}] + \Delta S_0/2m_{0i}. \tag{3.63}$$

Первое из этих уравнений совпадает с *уравнением Гамильтона—Якоби* классической механики, а второе может быть приведено к уравнению непрерывности классической гидродинамики. Действительно, умножая уравнение (3.63) на $w(\mathbf{r}, t) = |\psi|^2 = \exp[2S_1(t)]$ и учитывая, что

$$\partial w/\partial t = 2(\partial S_1/\partial t) w,$$
$$\nabla w = 2\nabla S_1 w,$$

получим

$$-\partial w/\partial t = (\nabla S_0 \nabla w + w\Delta S_0) = \operatorname{div}(w\nabla S_0)/m_{0i} = \operatorname{div}(w\mathbf{v}). \tag{3.64}$$

Из этого уравнения видно, что плотность вероятности локализации частицы в некоторой области пространства движется в пространстве по той же траектории, что «классическая» частица со скоростью $\mathbf{v} = \nabla S_0/m_{0i}$, перпендикулярной поверхностям $S_0 = \text{const}$. Эти поверхности являются поверхностями равной фазы волновой функции.

Используя ВКБ-метод, вычислим теперь волновую функцию стационарных состояний частицы, ограничившись одномерным движением, т. е. считая, что $\psi = \psi(x, t)$. В случае стационарных состояний ($E = \text{const}$) волновая функция имеет вид

$$\psi(x, t) = \psi_0(x) \exp(-iEt/\hbar). \tag{3.65}$$

Следовательно, функция действия

$$S_0(x, t) = -Et + S_0'(x), \tag{3.66}$$

где $S_0'(x)$ — так называемое *укороченное действие* (т. е. функция, зависящая только от координат).

При этом можно считать, что функции S_1, S_2, ... не зависят от времени. Из уравнения Гамильтона—Якоби (3.62) для этого случая имеем

$$E = (\nabla S_0')^2/2m_{0i} + U(x). \tag{3.67}$$

Отсюда

$$S_0'(x) = \pm \int_0^x \sqrt{2m_{0i}[E - U(x)]}\, dx = \pm \int_0^x p(x)\, dx, \tag{3.68}$$

где $p(x)=\sqrt{2m_{0i}[E-U(x)]}$ — обычное выражение для «классического» импульса частицы в функции координат.

Функцию S_1 определим из уравнения (3.63). Так как S_1 не зависит от времени, то

$$(dS_0'/dx)(dS_1/dx)+(d^2S_0'/dx^2)/2=0, \tag{3.69}$$

или

$$(dS_1/dx)=-(d^2S_0'/dx^2)/2(dS_0'/dx)=-(dp/dx)/2p, \tag{3.70}$$

откуда

$$S_1=-(\ln p_x)/2+\text{const}=\ln p_x^{-1/2}+\text{const}. \tag{3.71}$$

Далее, подставляя (3.71) в (3.61) и (3.59), получим выражение для приближенной волновой функции частицы (с точностью до членов первого порядка по параметру $\hbar$):

$$\psi_0(x)=[C_1/\sqrt{p(x)}]\exp\left[(i/\hbar)\int p(x)\,dx\right]+$$
$$+[C_2/\sqrt{p(x)}]\exp\left[-(i/\hbar)\int p(x)\,dx\right]\quad(E>0), \tag{3.72}$$

$$\psi_0(x)=[C_1'/\sqrt{|p(x)|}]\exp\left[\hbar^{-1}\int|p(x)|\,dx\right]+$$
$$+[C_2'/\sqrt{|p(x)|}]\exp\left[-\hbar^{-1}\int|p(x)|\,dx\right]\quad(E<0), \tag{3.73}$$

где C_1, C_2, C_1' и C_2' — постоянные; $1/\sqrt{p(x)}=\exp[(-\ln p_x)/2]$.

Квадрат множителя $p_x^{-1/2}\sim v^{-1/2}(x)$ характеризует вероятность локализации частицы в интервале от x до $x+dx$. Действительно, согласно квантовомеханическим представлениям эта вероятность пропорциональна $|\psi_0(x)|^2\,dx\backsim dx/v(x)$, а по классической механике она определяется временем $dt=dx/v(x)$ пребывания «квазиклассической частицы» в области «одномерного пространства».

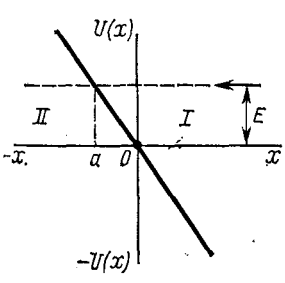


Рис. 3.4

Выражение (3.72) для волновой функции соответствует области $E>U(x)$, где импульс частицы является вещественной величиной (рис. 3.4). Эта область энергий является «классически доступной» и волновая функция здесь имеет осциллирующий характер с периодом, обратно пропорциональным импульсу частицы. Область $E<U(x)$ является «классически недоступной». Здесь кинетическая энергия частицы $K=E-U(x)$ является отрицательной величиной, а следовательно, импульс $p\backsim(E-U)^{1/2}$ становится мнимым. Показатели экспонент в (3.73) будут при этом действительными, т. е. волновые функции при $K<0$ являются экспоненциально затухающими.

Рассмотренное квазиклассическое приближение справедливо, если член $i\hbar\Delta S_0/2m_{0i}$, содержащий $\hbar$, действительно является малым по сравнению с членом $(\nabla S_0)^2/2m_{0i}$ и им можно пренебречь при подстановке (3.61) в выражение (3.60). Следовательно, условие приме-

нимости ВКБ-метода можно записать в виде

$$|i\hbar\Delta S_0/2m_{0i}| \ll (\nabla S_0)^2/2m_{0i}, \tag{3.74}$$

или с учетом того, что $\nabla S_0 = \mathbf{p}$,

$$\hbar |\nabla \mathbf{p}| \ll p^2. \tag{3.75}$$

В случае одномерного движения это же условие принимает вид

$$(\hbar |dp/dx|/p^2) \ll 1, \tag{3.76}$$

или

$$|d\lambda\!\!\!^{-}/dx| \ll 1, \tag{3.76а}$$

где $\lambda\!\!\!^{-} = \lambda/2\pi$, $\lambda(x) = 2\pi\hbar/p(x)$.

Это есть количественное условие применимости квазиклассического метода решения уравнения Шредингера. Словесно его можно выразить так: изменение длины волны де Бройля в силовых полях должно быть малым на расстояниях порядка этой длины. Условие «квазиклассичности» (3.76) можно записать в несколько ином виде, учитывая, что

$$dp/dx = d\{2m_{0i}[E - U(x)]\}^{1/2}/dx = -[m_{0i}/p(x)][dU(x)/dx]. \tag{3.77}$$

Тогда, подставляя (3.77) в (3.76), получим

$$|(m_{0i}\hbar/p_x^3)(dU/dx)| \ll 1, \tag{3.78}$$

или

$$|\mathcal{F}(x)| \ll \hbar^2/m_{0i}\lambda\!\!\!^{-3}, \tag{3.78а}$$

где $\mathcal{F}(x) = -dU/dx$ — «классическая» сила, действующая на частицу.

Это условие означает, что ВКБ-метод неприменим вблизи *«точек поворота»*, где $p_x \to 0$ ($\lambda\!\!\!^{-} \to \infty$). Микрочастица в этом случае имеет нулевую кинетическую энергию, так как при $E = U(x)$ она должна остановиться (в классическом смысле), а затем начать движение в обратном направлении. Следовательно, квазиклассический метод применим лишь при достаточно малом изменении потенциальной энергии, а значит, и импульса частицы от точки к точке на длине порядка $\lambda\!\!\!^{-}$. Следует отметить, что для микрочастиц различной природы, т. е. с различной массой m_{0i} слова «достаточно мало» означают, что конкретное значение dU/dx и скорости движения частицы, начиная с которых ВКБ-метод применим или неприменим, зависит от массы покоя частицы m_{0i}.

Если характерный размер, на котором поле $U(x)$ заметно изменяется, обозначить через x_0, то условие (3.76) можно записать в упрощенном виде:

$$\lambda\!\!\!^{-} \ll x_0. \tag{3.79}$$

Возведя неравенство (3.79) в квадрат, получим

$$K = p_x^2/2m_{0i} \gg \hbar^2/2m_{0i}x_0^2. \tag{3.80}$$

Таким образом, полная энергия частицы должна быть достаточно большой по сравнению с некоторым квантовым энергетиче-

ским параметром $\hbar^2/2m_{0i}x_0^2$, величина которого обратно пропорциональна массе покоя частицы и квадрату характерного масштаба изменения силового поля.

Приведем численные примеры. Для электрона с массой $m_{0i}=m_{0e}$ при x_0 порядка размера атома или постоянной кристаллической решетки ($d\sim10^{-10}$ м) параметр $\hbar^2/2m_{0e}d^2\approx10$ эВ. Следовательно, при этом ВКБ-методом можно пользоваться, начиная с энергий $K=100$ эВ. Для частицы с массой порядка массы протона ($m_{0p}\approx10^{-27}$ кг) при $d\sim10^{-10}$ м параметр $\hbar^2/2m_{0p}d^2\approx10^{-2}$ эВ (т. е. порядка kT при комнатной температуре). Здесь ВКБ-метод применим уже при $K\geqslant0{,}1$ эВ.

Для процессов внутри ядра ($d_N\sim10^{-15}$) параметр $\hbar^2/2m_{0p}d_N^2\approx10^8$ эВ, т. е. в последнем случае квазиклассические методы применимы лишь для ядерных частиц с энергией $K\sim1$ ГэВ.

Неприменимость ВКБ-метода вблизи точек поворота требует решения уравнения Шредингера в этих случаях путем его точного интегрирования.

Можно также сопоставить длину волны де Бройля частицы с такой «классической» величиной, как радиус кривизны траектории R. Кинематика дает следующую связь между ускорением частицы a, скоростью v и радиусом кривизны траектории R:

$$a^2=(dv/dt)^2+(v^2/R)^2. \tag{3.81}$$

Следовательно,

$$a\geqslant v^2/R. \tag{3.82}$$

Но из выражения (3.78) следует, что

$$|\hbar a/m_{0i}v^3|\ll1, \tag{3.83}$$

где $a=|\ddot{x}|=|dU/dx|/m_{0i}$.

Подставляя в (3.83) выражение (3.82), получим

$$(\hbar/m_{0i}vR)\ll1, \tag{3.84}$$

или

$$(\lambda\!\!\!^{-}/R)\ll1. \tag{3.85}$$

Таким образом, длина волны де Бройля при использовании ВКБ-метода должна быть малой по сравнению с радиусом кривизны «классической» траектории частицы.

§ 3.5. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОДНОМЕРНОГО ДВИЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МИКРОЧАСТИЦЫ

Движение частицы вдоль некоторой оси, например вдоль оси x в одномерном силовом поле $U(x)$, является упрощенной, идеализированной моделью простейшего движения микрочастицы, подчиняющегося уравнению Шредингера. При этом $\psi_0(x, y, z)\to\psi_0(x)$, а $U(x, y, z)\to U(x)$ и уравнение Шредингера принимает вид обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка:

$$d^2\psi_0/dx^2+(2m_{0i}/\hbar^2)[E-U(x)]\psi_0=0. \tag{3.86}$$

Свободная частица. Рассмотрим вначале решение одномерного уравнения Шредингера для силового поля $U(x)=\text{const}$ — случай так называемой свободной частицы, соответствующий отсутствию силового поля, т. е. неизменности потенциальной энергии частицы. Поскольку потенциальная энергия всегда определяется лишь с точностью до постоянной величины, соответствующим выбором начала отсчета можно положить $U(x)=0$. При этом из уравнения (3.86) получим

$$d^2\psi_0/dx^2+(2m_{0i}/\hbar^2)\,E\psi_0=0. \tag{3.87}$$

Так как для свободной частицы ее кинетическая энергия $K=E=m_{0i}v^2/2>0$, то $(2m_{0i}/\hbar^2)\,E>0$. Если ввести обозначение $(2m_{0i}E/\hbar^2)=\mathrm{k}^2>0$, т. е. $\mathrm{k}=\sqrt{2m_{0i}E}/\hbar=p_x/\hbar$, то уравнение Шредингера (3.87) запишется в виде

$$d^2\psi_0/dx^2=-\mathrm{k}^2\psi_0, \tag{3.88}$$

где k — *«волновой вектор»*.

Решение такого дифференциального уравнения хорошо известно:

$$\psi_0(x)=C\exp(\pm i\mathrm{k}x)=C(\cos\mathrm{k}x\pm i\sin\mathrm{k}x), \tag{3.89}$$

где C — нормировочная константа.

Пространственный период (длина волны λ) этой периодической функции равен приращению координаты x, при котором фаза $\mathrm{k}x$ изменяется на 2π:

$$\mathrm{k}(\lambda+x)-\mathrm{k}x=2\pi. \tag{3.90}$$

Отсюда

$$\lambda=2\pi/\mathrm{k}=2\pi\hbar/p_x. \tag{3.91}$$

Это и есть дебройлевская длина волны частицы. Таким образом, решением уравнения Шредингера при $U(x)=0$ является плоская монохроматическая волна де Бройля:

$$\psi_0(x)=C\exp(\pm ip_xx/\hbar). \tag{3.92}$$

Следовательно, теория волн де Бройля является частным случаем теории Шредингера. Полная волновая функция при этом имеет вид

$$\psi(x,\ t)=C\exp[-i(Et\pm p_xx)/\hbar]. \tag{3.93}$$

Таким образом, одному и тому же значению энергии E соответствуют две различные волновые функции:

1) волновая функция $\exp[-i(Et-p_xx)/\hbar]$, представляющая собой волну, распространяющуюся в направлении положительной оси x с импульсом p_x, направленным по этой оси ($p_x>0$);

2) волновая функция $\exp[-i(Et+p_xx)/\hbar]$, соответствующая волне де Бройля, движущаяся в противоположном направлении.

При этом имеется *двукратное вырождение*, и общее решение уравнения Шредингера следует записать в виде суперпозиции двух

вырожденных решений, являющихся бегущими волнами:

$$\psi_0(x) = A\exp(ikx) + B\exp(-ikx) = \\ = A\exp(ip_x x/\hbar) + B\exp(-ip_x x/\hbar), \tag{3.94}$$

где A и B — постоянные, характеризующие амплитуды плоских волн.

Это решение удовлетворяет требованиям, предъявляемым к волновой функции и ее производным при произвольных значениях импульса p, т. е. для любых энергий частицы $E = p^2/2m_{0l}$. Спектр собственных значений уравнения Шредингера в случае свободной частицы является сплошным.

Нормировочную константу C в случае непрерывного спектра находят из условия нормировки на дельта-функцию Дирака:

$$\int \psi_{\mathbf{p}'}\psi^*_{\mathbf{p}}d\tau = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}). \tag{3.95}$$

Интеграл в (3.95) берут по всему пространству ($d\tau \equiv d^3r = dx\,dy\,dz$). Трехмерная дельта-функция может быть выражена через произведение одномерных дельта-функций:

$$\delta(\mathbf{p}) = \delta(p_x)\,\delta(p_y)\,\delta(p_z). \tag{3.96}$$

Данная функция обладает тем свойством, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,\delta(x)\,dx = f(0). \tag{3.97}$$

Это можно показать с помощью интегрального преобразования Фурье:

$$f(x') = (2\pi)^{-1}\iint f(x)\exp[i(x - x')\,\mathrm{k}]\,dx\,dk, \tag{3.98}$$

положив в нем $x' = 0$. Следовательно, имеем

$$(2\pi)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(i\mathrm{k}x)\,dx = \delta(\mathrm{k}),$$

$$\int \psi_{\mathbf{p}'}\psi^*_{\mathbf{p}}\,d\tau = C^2\int \exp[i(\mathbf{p}' - \mathbf{p})\,\mathbf{r}/\hbar]\,d\tau = C^2(2\pi\hbar)^3\,\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) = 1. \tag{3.99}$$

Отсюда, используя свойство дельта-функции ($\delta = 1$ при $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$, $\delta = 0$ при $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}'$), получим

$$C = (2\pi\hbar)^{-3/2}. \tag{3.100}$$

Нормированная волновая функция

$$\psi_0(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2}\exp(i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar). \tag{3.101}$$

В случае одномерного движения нормированная волновая функция свободной частицы

$$\psi_0(p_x) = (2\pi\hbar)^{-1/2}\exp(ip_x x/\hbar). \tag{3.102}$$

Квадрат модуля волновой функции $|\psi_0(p_x)|^2$ определяет плотность потока вероятности $w(x)v_x$. Таким образом, для инфинитного (одностороннего) движения получим

$$w(x)v_x = (2\pi\hbar)^{-1}. \tag{3.103}$$

§ 3.6. ДВИЖЕНИЕ КВАНТОВОЙ МИКРОЧАСТИЦЫ В ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ СТУПЕНЬКИ

Рассмотрим случай, когда на частицу, движущуюся вдоль оси x, действует тормозящая сила $\mathcal{F}(x)$, локализованная в области Δx вблизи точки $x=0$ и направленная по отрицательной оси x (рис. 3.5,*а*). Это соответствует силовому полю $U(x)=0$ слева и $U(x)=\text{const}$ справа от указанной области. При этом говорят, что вблизи точки $x=0$ имеется «*потенциальная ступенька*», «*потенциальная стенка*» или «*потенциальный порог*» высотой U_0 (рис. 3.5,*б*). Для нахождения решений уравнения Шредингера необходимо задать $U(x)$ аналитически.

Прямоугольная потенциальная ступенька. Для упрощения расчетов рассмотрим вначале *прямоугольную потенциальную ступеньку*. Для этого уменьшим длину участка Δx так, чтобы

$$\int_{-\Delta x/2}^{\Delta x/2} \mathcal{F}(x)\,dx = \text{const} = U_0.$$

При $\Delta x \to 0$ будет скачкообразное изменение $U(x)$ от нуля до U_0 в точке $x=0$ (рис. 3.5,*в*). Реальную потенциальную ступеньку можно приближенно считать прямоугольной, если длина волны де Бройля $\lambda \gg \Delta x$.

Для области $x \leqslant 0$ (область *I*) $U(x)=0$ и уравнение Шредингера имеет такой же вид, как и для свободной частицы, т. е. вид (3.88), где $k^2 = k_1^2 = 2m_{0i}E/\hbar^2$. При этом волновая функция

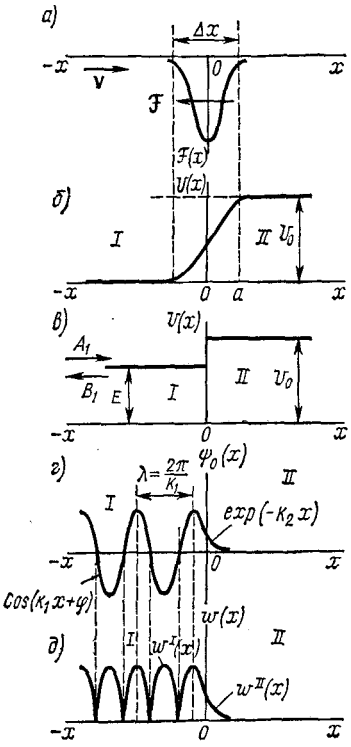


Рис. 3.5

$$\psi_0^{\mathrm{I}}(x) = A_1 \exp(ik_1 x) + B_1 \exp(-ik_1 x). \tag{3.104}$$

Для области $x \geqslant 0$ (область *II*) решение зависит от отношения E/U_0. Если $E < U_0$, то

$$d^2\psi_0/dx^2 = k_2^2\psi_0, \tag{3.105}$$

где $k_2^2 = 2m_{0i}(U_0 - E)/\hbar^2 > 0$.

Решение этого уравнения есть непериодическая (экспоненциальная) функция:

$$\psi_0^{II}(x) = A_2 \exp(k_2 x) + B_2 \exp(-k_2 x). \quad (3.106)$$

Коэффициент $A_2 = 0$ из условия конечности волновой функции при $x \to \infty$. Поэтому при $x \geqslant 0$

$$\psi_0^{II}(x) = B_2 \exp(-k_2 x). \quad (3.107)$$

Теперь необходимо «сшить» функции $\psi_0^{I}(x)$ и $\psi_0^{II}(x)$ и их производные в точке $x = 0$:

$$\psi_0^{I}(0) = \psi_0^{II}(0), \quad (3.108)$$

$$(d\psi_0^{I}/dx)_{x=0} = (d\psi_0^{II}/dx)_{x=0}. \quad (3.108а)$$

Первое условие дает

$$A_1 + B_1 = B_2, \quad (3.109)$$

а второе—

$$ik_1(A_1 - B_1) = -k_2 B_2. \quad (3.109а)$$

Сложим эти два выражения, а затем вычтем одно из другого. В результате получим

$$A_1 = (B_2/2)[1 + i(k_2/k_1)], \quad (3.110)$$

$$B_1 = (B_2/2)[1 - i(k_2/k_1)]. \quad (3.111)$$

Как видно из этих выражений, коэффициенты A_1 и B_1 являются комплексно-сопряженными. Следовательно, их можно представить таким образом:

$$A_1 = a \exp(i\varphi) = a(\cos\varphi + i \sin\varphi), \quad (3.112)$$

$$B_1 = a \exp(-i\varphi) = a(\cos\varphi - i \sin\varphi), \quad (3.113)$$

где a—амплитуда падающей волны; φ—начальная фаза волны в области $x \leqslant 0$.

Отсюда

$$B_2 = A_1 + B_1 = a[\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi)] = 2a\cos\varphi. \quad (3.114)$$

Постоянную a можно найти из условия нормировки (в дальнейшем для удобства вычислений положим, что $A_1 = a \exp(i\varphi) = 1$). Подставляя (3.112) в (3.107), получим волновую функцию в области II:

$$\psi_0^{II}(x) = 2a\cos\varphi \exp(-k_2 x), \quad (3.115)$$

а подставляя (3.112) и (3.113) в (3.104), волновую функцию в области I:

$$\psi_0^{I}(x) = a \exp[i(k_1 x + \varphi)] + a \exp[-i(k_1 x + \varphi)] = 2a\cos(k_1 x + \varphi), \quad (3.116)$$

т. е. слева от ступеньки волновая функция представляет собой стоячую волну (рис. 3.5,*г*). Из сравнения выражений (3.115) и (3.116) видно, что при $x=0$ $\psi_0^{\mathrm{I}}=\psi_0^{\mathrm{II}}=2a\cos\varphi$.

Какова вероятность локализации частицы в области $x>0$? Так как энергия частицы $E<U_0$, то по классической механике в силу закона сохранения энергии частица не может проникнуть в эту область, иначе ее кинетическая энергия должна была бы быть отрицательной, что невозможно. В квантовой механике вероятность локализации частицы хотя и спадает в области $x>0$ по экспоненте в соответствии с выражением для функции распределения

$$w^{\mathrm{II}}(x)=|\psi_0^{\mathrm{II}}(x)|^2\backsim\exp(-2\mathrm{k}_2x), \qquad (3.117)$$

однако она отлична от нуля при любых значениях x и обращается в нуль лишь при $x\to\infty$ (рис. 3.5,*д*).

Взяв отношение функций распределения для областей *II* и *I*, получим

$$\frac{w^{\mathrm{II}}(x>0)}{w^{\mathrm{I}}(x=0)}=\frac{|\psi_0^{\mathrm{II}}(x>0)|^2}{|\psi_0^{\mathrm{I}}(x=0)|^2}=\exp(-2\mathrm{k}_2x).$$

Если, например, $U_0-E=1$ эВ, то для электронов

$$\mathrm{k}_2=\sqrt{2m_{0e}(U_0-E)}/\hbar\approx 5{,}2\cdot10^9\ \text{м}^{-1}.$$

При $x=0{,}1$ нм $=10^{-10}$ м

$$w_e^{\mathrm{II}}(0{,}1\ \text{нм})/w_e^{\mathrm{I}}(0)=\exp(-1{,}04)\approx 0{,}3,$$

т. е. вероятность обнаружения электрона на расстоянии 0,1 нм от границы потенциальной ступеньки составляет 30% от вероятности его локализации на самой границе. Для протона, масса которого в 1836 раз больше массы покоя электрона, $\mathrm{k}_2=2{,}2\cdot10^{11}$ м$^{-1}$ (при том же дефиците энергии). Это резко снижает вероятность «просачивания» протона в область $x>0$:

$$w_p^{\mathrm{II}}(0{,}1\ \text{нм})/w_p^{\mathrm{I}}(0)=\exp(-44)\approx 10^{-20}\to 0.$$

Таким образом, вероятность локализации протона за потенциальной ступенькой на расстоянии $x\sim0{,}1$ нм исчезающе мала́. Однако следует иметь в виду, что для протона (или более тяжелого атомного ядра, состоящего из нескольких протонов и нейтронов) присущи очень короткодействующие ядерные силы и характерным расстоянием, о котором может идти речь, является не 10^{-10} м, а $10^{-14}-10^{-15}$ м, т. е. величина, близкая к радиусу действия ядерных сил. Вероятность локализации частицы в области за потенциальной ступенькой в этом случае близка к единице даже при $(U_0-E)=1$ МэВ $=10^6$ эВ.

В рассматриваемом случае решение уравнения Шредингера возможно при любых значениях E, т. е. спектр собственных значений сплошной. Однако волновые функции уже не представляют собой две бегущие волны, как при $U=0$ во всем пространстве $-\infty<$

$< x < +\infty$. Наличие потенциальной ступеньки приводит к формированию в области $x < 0$ волновой функции, представляющей собой стоячую волну:

$$\psi(x, t) = 2a \cos(k_1 x + \varphi) \exp(-iEt/\hbar). \quad (3.118)$$

Каждому значению E соответствует одно решение уравнения Шредингера, т. е. вырождения здесь нет. При этом любому значению энергии частицы E соответствует, как следует из сравнения выражений (3.110) и (3.112), начальная фаза стоячей волны

$$\varphi = \operatorname{arctg}(k_2/k_1) = \operatorname{arctg}\sqrt{(U_0/E) - 1}, \quad (3.119)$$

при которой косинусоида без разрыва и излома «сшивается» с экспонентой.

Амплитуду A_1 падающей на потенциальную ступеньку волны удобно положить равной единице. Тогда выражения (3.110) и (3.111) преобразуются к виду

$$B_1 = (k_1 - ik_2)/(k_1 + ik_2), \quad (3.120)$$

$$B_2 = 2k_1/(k_1 + ik_2). \quad (3.121)$$

Коэффициент B_1, характеризующий отраженную волну, является комплексной величиной. Поэтому коэффициент отражения

$$R = |B_1|^2 = |(k_1 - ik_2)/(k_1 + ik_2)|^2 = 1. \quad (3.122)$$

Коэффициент прохождения

$$D(E) = 1 - R(E). \quad (3.123)$$

Это означает, что при $E < U_0$ (т. е. при $K < 0$) от прямоугольной потенциальной ступеньки отражаются все частицы. При этом, как следует из выражения (3.115), в процессе отражения и сдвига фазы падающей на ступеньку ψ-волны частицы «просачиваются» в область $x > 0$ на расстояние

$$\delta x \sim k_2^{-1} = \hbar/\sqrt{2m_{0i}(U_0 - E)}. \quad (3.124)$$

Заметим, что это явление аналогично проникновению части световой волны на небольшую глубину внутрь среды, граничащей с оптически плотной средой, при полном внутреннем отражении.

В соответствии с принципом неопределенностей фактическое обнаружение частицы в некотором малом интервале $\Delta x \leqslant \delta x$ вызывает изменение ее импульса на величину $\Delta p \geqslant \hbar/\Delta x \geqslant \hbar k_2$. При этом возникнет неопределенность в кинетической энергии частицы

$$\Delta K \geqslant \Delta p^2/2m_{0i} \geqslant \hbar^2 k_2^2/2m_{0i}. \quad (3.125)$$

Подставляя сюда значение k_2, получим

$$\Delta K \geqslant U_0 - E, \quad (3.126)$$

т. е. неопределенность в кинетической энергии у квантовой частицы, оказавшейся за ступенькой, больше абсолютной величины

«отрицательной кинетической энергии», которой ей не хватало для «классического» преодоления потенциальной ступеньки. Таким образом, соотношение неопределенностей позволяет понять, почему квантовая частица способна «просачиваться» в область, где ее кинетическая энергия K оказывается отрицательной.

Отраженную от потенциальной ступеньки волну можно представить в виде

$$\psi_R(x) = B_1 \exp(-ik_1 x) = [(k_1 - ik_2)/(k_1 + ik_2)] \exp(-ik_1 x) = \\ = \exp[-i(k_1 x + \delta)], \quad (3.127)$$

где δ — сдвиг фазы волны при отражении.

Выражение (3.127) можно записать иначе:

$$[(k_1 - ik_2)/(k_1 + ik_2)] = \exp(-i\delta) = \cos\delta - i\sin\delta.$$

Приравнивая члены при i, получим

$$\sin\delta = 2k_1k_2/(k_1^2 + k_2^2),$$

а следовательно,

$$\cos\delta = (k_1^2 - k_2^2)/(k_1^2 + k_2^2).$$

Таким образом, при отражении микрочастицы от потенциальной ступеньки происходит сдвиг фазы волновой функции, равный

$$\delta = \operatorname{arctg}(2k_1k_2)/(k_1^2 - k_2^2) = \operatorname{arctg}\{\sqrt{(U_0/E) - 1}/[2 - (U_0/E)]\}. \quad (3.128)$$

Видно, что при $E = U_0/2$ сдвиг фазы $\delta = \pi/2$, а при $E \to U_0$ он близок к нулю. Если энергия E частицы, падающей на потенциальную ступеньку, больше ее высоты U_0 (т. е. $K = E - U_0 > 0$), то в выражениях (3.120) и (3.121) следует сделать замену: $ik_2 \to k_2$. В результате эти выражения примут вид

$$B_1 = (k_1 - k_2)/(k_1 + k_2) = (\sqrt{E} - \sqrt{E - U_0})/(\sqrt{E} + \sqrt{E - U_0}), \quad (3.129)$$

$$B_2 = 2k_1/(k_1 + k_2) = 2\sqrt{E}/(\sqrt{E} + \sqrt{E - U_0}). \quad (3.130)$$

«Классическая» частица с энергией $E > U_0$ преодолевает потенциальную ступеньку, как бы «не замечая» ее. Иначе ведет себя квантовая микрочастица. Из выражения (3.129) видно, что, несмотря на неравенство $E > U_0$, имеется отличная от нуля вероятность отражения микрочастицы от потенциальной ступеньки (порога).

Коэффициент надпорогового отражения определяется отношением потока вероятности, движущегося справа налево (от потенциальной ступеньки:) $J_R = |B_1|^2 v_1 = |B_1|^2 \hbar k_1/m_{0i}$, к потоку $J_0 = |A_1|^2 v_1 = v_1$, падающему на потенциальную ступеньку:

$$R = |B_1|^2 = (k_1 - k_2)^2 / (k_1 + k_2)^2 = \\ = (2E - U_0 - 2\sqrt{E^2 - EU_0}) / (2E - U_0 + 2\sqrt{E^2 - EU_0}). \quad (3.131)$$

При $E \to U_0$ ($k_2 \to 0$) коэффициент надпорогового отражения $R \to 1$, а при $E \to \infty$ он стремится к нулю, как $(U_0/4E)^2$.

Коэффициент надпорогового прохождения определяется отношением потоков вероятностей $J_D = w^{II}(x)\, v_2$ и J_0:

$$D = \frac{k_2}{k_1} |B_2|^2 = \frac{4k_1k_2}{(k_1+k_2)^2} = \frac{4\sqrt{E^2 - EU_0}}{2E - U_0 + 2\sqrt{E^2 - EU_0}}. \qquad (3.132)$$

Зависимости $R(E)$ и $D(E)$ изображены на рис. 3.6. Из выражений (3.131) и (3.132), симметричных по отношению к перестановке k_1 и k_2, следует, что коэффициенты R и D не зависят от направления движения частиц, подходящих к потенциальной ступеньке. Вероятность отражения (прохождения) оказывается той же самой как для частиц, движущихся против действия силы $\bar{\mathcal{F}} = -\nabla U(x)$, так и для частиц, летящих в направлении этой силы.

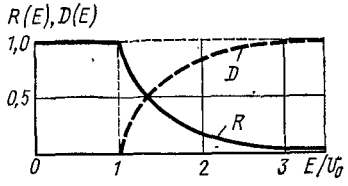


Рис. 3.6

Такое «неклассическое» поведение микрочастиц обусловлено их волновыми свойствами. Коэффициенты R и D связаны между собой соотношением (3.123). Эта связь является очевидным следствием закона сохранения числа частиц. Необходимо отметить, что уравнение Шредингера в области конечных значений x не описывает ни источников, ни стоков частиц ($\operatorname{div} J = 0$). Все источники и стоки предполагаются расположенными в точках $x = \pm\infty$.

Результаты решения уравнения Шредингера для прямоугольной потенциальной ступеньки имеют некоторые особенности, которые следует учитывать в дальнейшем. Дело в том, что в выражении для $R(E)$ и $D(E)$ при этом не входит постоянная Планка $\hbar$. Между тем при переходе к «классическому» пределу ($\hbar \to 0$) для частиц с $E > U_0$ коэффициент отражения R должен уменьшаться до нуля, а коэффициент прохождения $D \to 1$. Однако это кажущееся противоречие, поскольку в данном идеализированном случае сила $\bar{\mathcal{F}}(x)$, действующая на частицу, локализована на бесконечно малом отрезке Δx. «Классическому» пределу соответствует условие $\lambda \ll \Delta x$, которое при $\Delta x \to 0$ не может быть выполнено. Следовательно, предельный переход невозможен. Таким образом, разрывный характер кривой $U(x)$ не позволяет непосредственно переносить результаты, полученные для прямоугольной стенки, на наиболее характерные для практики случаи плавного хода потенциальной энергии $U(x)$.

§ 3.7. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ

Рассмотрим несколько примеров движения частицы в области потенциального барьера различной формы.

Прямоугольный потенциальный барьер. Пусть пучок микрочастиц с энергией E падает слева на потенциальный барьер высотой U_0 и

шириной d, представляющий собой область $0 \leqslant x \leqslant d$, с двух сторон ограниченную скачками потенциала (рис. 3.7).

Проанализируем сначала наиболее интересный случай, когда $E < U_0$. Решения уравнения Шредингера для трех областей, указанных на рис. 3.7, известны:

$$\psi_0^{\mathrm{I}}(x) = A_1 \exp(ik_1 x) + B_1 \exp(-ik_1 x), \tag{3.133}$$

$$\psi_0^{\mathrm{II}}(x) = A_2 \exp(k_2 x) + B_2 \exp(-k_2 x), \tag{3.134}$$

$$\psi_0^{\mathrm{III}}(x) = A_3 \exp(-ik_1 x) + B_3 \exp(ik_1 x). \tag{3.135}$$

В отличие от предыдущего случая первый член в (3.134) не следует отбрасывать ($A_2 \neq 0$), так как это выражение справедливо лишь в ограниченном интервале значений x ($0 \leqslant x \leqslant d$), в котором x не обращается в бесконечность. В то же время в выражении (3.135) первый член следует отбросить ($A_3 = 0$), поскольку никакие потоки частиц, движущихся справа налево в области $x \geqslant d$, не рассматриваются. Поэтому в этой области волновая функция

$$\psi_0^{\mathrm{III}}(x) = B_3 \exp(ik_1 x). \tag{3.136}$$

«Сшивая» волновые функции и их первые производные для каждых двух смежных областей в точках $x = 0$ и $x = d$, получим четыре уравнения для определения четырех неизвестных коэффициентов (B_1, A_2, B_2 и B_3) через известный коэффициент A_1:

$$A_1 + B_1 = A_2, \tag{3.137}$$

$$ik_1(A_1 - B_1) = k_2(A_2 - B_2), \tag{3.138}$$

$$A_2 \exp(k_2 d) + B_2 \exp(-k_2 d) = B_3 \exp(ik_1 d), \tag{3.139}$$

$$k_2[A_2 \exp(k_2 d) - B_2 \exp(k_2 d)] = ik_1 B_3 \exp(ik_1 d). \tag{3.140}$$

Отсюда, например, следует, что

$$B_3 = \frac{2k_1 k_2 \exp(-ik_1 d)\, A_1}{(k_2 + ik_1)^2 \exp(k_2 d) + (k_2 - ik_1)^2 \exp(-k_2 d)}, \tag{3.141}$$

или

$$B_3 = \frac{2k_1 k_2 \exp(-ik_1 d)\, A_1}{i(k_2^2 - k_1^2) \operatorname{sh} k_2 d + 2k_1 k_2 \operatorname{ch} k_2 d}. \tag{3.141а}$$

Если слева на барьер падает поток частиц (т. е. $A_1 \neq 0$)*), то, как видно из (3.141), при этом и $B_3 \neq 0$. Это означает, что, несмотря на «классический» запрет для частиц с кинетической энергией $K < 0$ проникать в области II и III, квантовые микрочастицы можно обнаружить в любой точке справа от барьера с вероятностью $w^{\mathrm{III}}(x) = |B_3|^2 = B_3 B_3^*$. Явление проникновения микрочастиц сквозь потенциальный барьер при $E < U_0$ называется *туннельным эффектом* или *подбарьерным прохождением*. Так как скорости частиц до падения на барьер и после туннелирования одинаковы, то *коэффициент прохождения*, или *прозрачность барьера* D, можно записать

*) Для падающей на барьер первичной волны с известной амплитудой можно положить $A_1 = 1$.

в виде

$$D(E)=\frac{|B_3|^2}{|A_1|^2}=\frac{4k_1^2k_2^2}{(k_2^2-k_1^2)^2\,\mathrm{sh}^2k_2d+4k_1^2k_2^2\,\mathrm{ch}^2\,k_2d}. \qquad (3.142)$$

Зависимость $D(E)$ приведена на рис. 3.8, *а*. Здесь же приведена кривая $R(E)$. При $k_2d\gg 1$ $\mathrm{sh}\,k_2d=\mathrm{ch}\,k_2d\approx[\exp(k_2d)]/2$ и выражение (3.142) упрощается:

$$D(E)\approx 16k_1^2k_2^2\exp(-2k_2d)/(k_2^2+k_1^2)^2, \qquad (3.143)$$

или

$$D(E)\approx 16\frac{E}{U_0}\left(1-\frac{E}{U_0}\right)\exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m_{0i}(U_0-E)}\,d\right]=$$
$$=D_0(E)\exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m_{0i}(U_0-E)}\,d\right], \qquad (3.144)$$

где $D_0(E)$—слабо изменяющаяся функция энергии E.

В отличие от точной формулы (3.142) из приближенного выражения (3.144) следует, что при $E=U_0$ $D=0$. Это, конечно, неверно

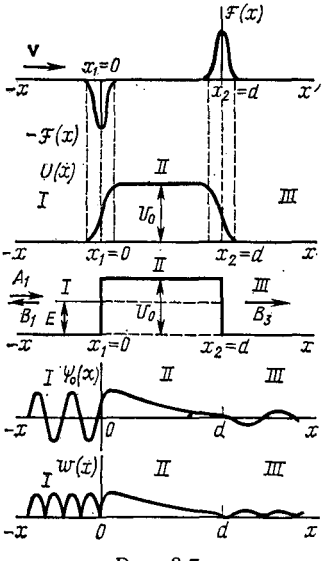


Рис. 3.7

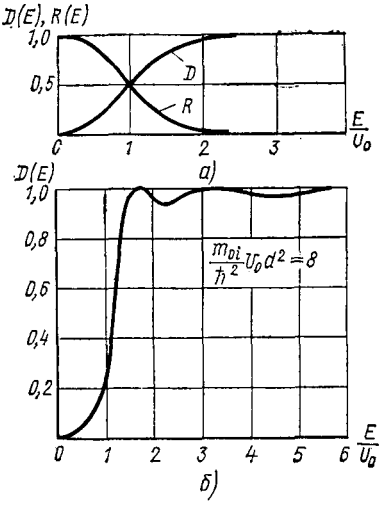


Рис. 3.8

(рис. 3.8,*а*). Видно, что вероятность туннелирования частиц сквозь барьер экспоненциально спадает с увеличением «дефицита» энергии (U_0-E), ростом ширины барьера d и массы покоя частицы m_{0i}. Проницаемость барьера имеет заметную величину лишь в случае, когда

$$[2\sqrt{2m_{0i}(U_0-E)}\,d/\hbar]=4\pi d/\lambda\leqslant 1. \qquad (3.145)$$

Туннельный эффект является чисто квантовым явлением: при переходе к макрочастицам ($m_{0i}\to\infty$ или $\hbar\to 0$) туннелирование

исчезает ($D \to 0$). Приведем численный пример. Пусть $E = 5$ эВ ($U_0 - E = 5$ эВ, $d = 0{,}1$ нм. Тогда для электрона $D_e \approx 15\%$, а для протона $D_p \approx 2^{-100} \to 0$.

Рассмотрим теперь условие $E > U_0$, при котором «классическая» частица беспрепятственно проходит над барьером. Квантовая микрочастица при взаимодействии с таким барьером частично отражается от него. Для того чтобы получить формулу для $D(E)$, следует просто заменить k_2 на ik_2. Тогда из (3.142) получим

$$D(E) = \frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2-k_2^2)^2 \sin^2 k_2 d + 4k_1^2k_2^2} = \left\{1 + \left[\frac{(k_1^2-k_2^2)\sin k_2 d}{2k_1k_2}\right]^2\right\}^{-1}. \quad (3.146)$$

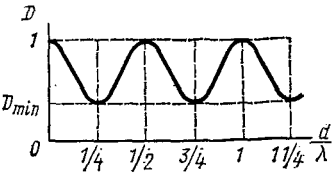


Рис. 3.9

Видно, что $D(E)$ при $E > U_0$ есть периодическая функция k_2 и d. Зависимости $D(E)$ и $D(d)$ приведены соответственно на рис. 3.8,*б* и 3.9. В квадратных скобках стоит положительная величина, обращающаяся в нуль при $\sin k_2 d = 0$, т. е. при выполнении условия $k_2 d = n\pi$ или

$$\sqrt{2m_{0i}(E-U_0)}/\hbar = n\pi/d, \quad (3.147)$$

где n — целое число ($n = 0, 1, 2, \ldots$).

Это условие можно записать также в виде

$$2d = n\lambda_2, \quad (3.148)$$

где λ_2 — длина волны де Бройля в области потенциального барьера.

Это есть брэгговское условие интерференции, соответствующее тому, что на ширине барьера d укладывается целое число дебройлевских полуволн:

$$d = n(\lambda_2/2). \quad (3.148а)$$

Таким образом, когда это условие выполняется, $D = D_{max} = 1$. При $\sin k_2 d = 1$, т. е. $d = (n + 1/2)(\lambda_2/2)$, имеем

$$D_{min} = \frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2+k_2^2)^2} = \frac{4E(E-U_0)}{(2E-U_0)^2}. \quad (3.149)$$

Видно, что при $E \gg U_0$ $D_{min} \to 1$, а при $E = U_0$ $D_{min} = 0$. Выражение (3.147) можно переписать, возведя в квадрат правую и левую части. В результате получим

$$E_n = U_0 + \frac{\pi^2\hbar^2n^2}{2m_{0i}d^2}. \quad (3.150)$$

Это означает, что коэффициент отражения $R(E)$ обращается в нуль всякий раз, когда $E = E_n$, причем E_n пробегает бесконечный дискретный набор значений. При промежуточных значениях энергии $E_n < E < E_{n+1}$ коэффициент отражения $R(E)$ проходит через максимальные значения, соответствующие минимумам $D(E)$.

Рассмотренные особенности поведения зависимостей $R(E)$ и $D(E)$ относятся к так называемым *резонансным эффектам при рассеянии*. Рассеяние на барьере любой формы оказывается минимальным ($R \to 0$), если разность $(E - U_0)$, т. е. кинетическая энергия частицы K в области барьера, совпадает с одним из собственных резонансов E_n рассматриваемой области изменения потенциальной энергии $U(x)$. При этом осуществляется как бы «резонансное туннелирование» частицы. Если кинетическая энергия $K = E - U_0$ не попадает в резонанс с собственной энергией барьера, то наблюдается увеличение отражения частиц от барьера. Аналогичные эффекты получаются и при $U_0 < 0$, т. е. в случае потенциальной ямы конечной ширины или ямы с «гофрированным дном». При этом на кривой $D(E)$ также имеются интерференционные максимумы, аналогичные максимумам для потенциального барьера на рис. 3.8,*б*.

Резонансные интерференционные эффекты, проявляющиеся при рассеянии частиц, аналогичны интерференционным эффектам, используемым в оптике или в СВЧ-технике. В частности, в так называемой *просветленной оптике* на поверхности линз (или других оптических элементов) наносят слой вещества такой толщины d, чтобы при нормальном падении света разность фаз при отражении световой волны от просветляющего слоя и поверхности $\delta = \omega d / v_\Phi$ составляла целое число π (слои подобной толщины называют *полуволновыми*). В этом случае отражения света от поверхности линзы не происходит, а потери связаны только с поглощением и рассеянием в пленке, которые можно свести к минимуму, выбрав вещество, практически не поглощающее и слабо рассеивающее свет заданной длины волны. Наоборот, если нужно создать оптическое зеркало с очень высоким коэффициентом отражения на определенной длине волны, то на поверхность стекла (или кварца) наносят несколько *четвертьволновых слоев* вещества, слабо поглощающего свет, но создающего для определенного значения λ сдвиг фазы в целое число $\pi/2$. Эти зеркала, называемые *интерференционными*, находят широкое применение в высокодобротных открытых резонаторах для лазеров и в эталонах Фабри—Перо. Их коэффициент отражения близок к единице (легко создать, например, зеркало с четвертьволновыми диэлектрическими покрытиями, у которого $R = 0{,}99$). На этом же принципе основаны интерференционные фильтры, лучшие из которых обладают полосой пропускания $\Delta\lambda$ не более 1 пм. Четвертьволновые «стаканы» широко используют в коаксиальных СВЧ-трактах в качестве «изоляторов», поскольку от таких отростков тракта волна полностью отражается.

§ 3.8. ДВИЖЕНИЕ КВАНТОВОЙ МИКРОЧАСТИЦЫ В ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЕ

Состояние нуклонов в атомном ядре, электронов в атоме, атомов в молекуле, электронов в кристаллической решетке может быть описано как движение обладающих волновыми свойствами микрочастиц в различных *потенциальных ямах*.

Отражение частиц от потенциальных стенок на границах ям обусловливает стабильность атомов, молекул, твердых тел. С возможностью туннелирования частиц сквозь потенциальные барьеры связано явление радиоактивного распада некоторых типов ядер, гомеополярная (ковалентная) связь между атомами в молекулах, металлическая связь в кристаллах, различные контактные и кинетические явления в твердых телах, помещенных в электрическое поле, автоионизация атомов и холодная эмиссия электронов из металлов и полупроводников. Все эти явления могут быть объяснены только с помощью квантовой механики, т. е. на основе решения уравнения Шредингера для потенциальных ям различных природы, конфигурации, глубины и ширины (рис. 3.10,*а*).

Одномерная прямоугольная потенциальная яма. Наиболее простой моделью связанного состояния микрочастицы является одномерная прямоугольная потенциальная яма (рис. 3.10,*б*). Дело в том, что экспериментальным путем обычно удается получить сведения лишь о некоторой эффективной глубине U_0 и ширине d реальной потенциальной ямы, однако точный ход потенциальной энергии на расстояниях, меньших или равных нескольким ангстремам, как правило, бывает неизвестен. Поэтому при теоретических оценках тех или иных эффектов, особенно в области атомной физики, физики твердого тела и эмиссионной электроники, часто заменяют неизвестный ход потенциала $U(x)$ на прямоугольную потенциальную яму с определенными глубиной и шириной. Наличие такой ямы эквивалентно полю сил $\overline{\mathcal{F}}(x)$, сосредоточенных на двух бесконечно коротких отрезках вблизи точек $x=d/2$ и $x=-d/2$ и направленных навстречу друг другу. Эти две силы стремятся удержать частицу в ограниченной области пространства $-d/2 \leqslant x \leqslant d/2$, т. е. движение частицы в потенциальной яме носит *финитный* (ограниченный) характер. Для упрощения расчетов потенциальную энергию внутри ямы удобно отсчитывать от ее дна, т. е. считать, что при $-d/2 \leqslant x \leqslant d/2$ $U(x)=0$, а при $x \geqslant d/2$ и $x \leqslant -d/2$ $U(x)=U_0$ (рис. 3.10,*б*). Начало координат поместим в середину потенциальной ямы. Очевидно, случаю связанной частицы соответствует энергия $E < U_0$.

Решения уравнения Шредингера для областей с $U=0$ и $U=\text{const}$ известны. Выпишем их для каждой из трех областей:

$$\psi_0^{\mathrm{I}}(x) = A_1 \exp(-\mathrm{k}_2 x) + B_1 \exp(\mathrm{k}_2 x) \quad (x \geqslant d/2), \tag{3.151}$$

$$\psi_0^{\mathrm{II}}(x) = A_2 \exp(-i\mathrm{k}_1 x) + B_2 \exp(i\mathrm{k}_1 x) \quad (-d/2 \leqslant x \leqslant d/2), \tag{3.152}$$

$$\psi_0^{\mathrm{III}}(x) = A_3 \exp(-\mathrm{k}_2 x) + B_3 \exp(\mathrm{k}_2 x) \quad (x \leqslant -d/2), \tag{3.153}$$

где $\mathrm{k}_1 = \hbar^{-1}\sqrt{2m_{0i}E}$, $\mathrm{k}_2 = \hbar^{-1}\sqrt{2m_{0i}(U_0-E)}$.

Из требования конечности $\psi_0(x)$ при $x=\pm\infty$ следует, что $B_1=0$ и $A_3=0$. Из требования непрерывности волновой функции и ее производных в точках $x=d/2$ и $x=-d/2$ получаем следую-

щие четыре уравнения:

$$A_2 \exp(ik_1 d/2) + B_2 \exp(-ik_1 d/2) = B_3 \exp(-k_2 d/2), \quad (3.154)$$

$$-ik_1 [A_2 \exp(ik_1 d/2) - B_2 \exp(-ik_1 d/2)] = k_2 B_3 \exp(-k_2 d/2), \quad (3.155)$$

$$A_2 \exp(-ik_1 d/2) + B_2 \exp(ik_1 d/2) = A_1 \exp(-k_2 d/2), \quad (3.156)$$

$$-ik_1 [A_2 \exp(-ik_1 d/2) - B_2 \exp(ik_1 d/2)] = -k_2 A_1 \exp(-k_2 d/2). \quad (3.157)$$

Из уравнений (3.154) и (3.155) имеем

$$A_2/B_2 = [(ik_1 - k_2)/(ik_1 + k_2)] \exp(-ik_1 d). \quad (3.158)$$

Из уравнений (3.156) и (3.157) находим

$$A_2/B_2 = [(ik_1 + k_2)/(ik_1 - k_2)] \exp(ik_1 d). \quad (3.159)$$

Следовательно, $(A_2/B_2)^2 = 1$, т. е. $B_2 = \pm A_2$. Приравняв выражения (3.158) и (3.159), получим

$$(ik_1 - k_2)^2/(ik_1 + k_2)^2 = \exp(2ik_1 d). \quad (3.160)$$

При условии $A_2 = B_2$ из (3.154) и (3.156) следует, что

$$B_3 = A_1 = 2A_2 \exp(k_2 d/2) \cos(k_1 d/2). \quad (3.161)$$

При этом волновые функции принимают вид

$$\psi_0^{\mathrm{I}}(x) = 2A_2 \exp[k_2 (x + d/2)] \cos(k_1 d/2), \quad (3.162)$$

$$\psi_0^{\mathrm{II}}(x) = 2A_2 \cos k_1 x, \quad (3.163)$$

$$\psi_0^{\mathrm{III}}(x) = 2A_2 \exp[-k_2 (x - d/2)] \cos(k_1 d/2). \quad (3.164)$$

Таким образом, волновая функция частицы в потенциальной яме является четной (симметричной) функцией координаты x. Условие $A_2 = -B_2$ отличается от предыдущего тем, что волновые функции будут иметь вид нечетных (антисимметричных) функций координаты x:

$$\psi_0^{\mathrm{I}}(x) = -2A_2' \exp[k_2 (x + d/2)] \sin(k_1 d/2), \quad (3.165)$$

$$\psi_0^{\mathrm{II}}(x) = 2A_2' \sin k_1 x, \quad (3.166)$$

$$\psi_0^{\mathrm{III}}(x) = 2A_2' \exp[-k_2 (x - d/2)] \sin(k_1 d/2), \quad (3.167)$$

где $A_2' = iA_2$.

Функция распределения $w(x) = \psi_0(x) \psi_0^*(x)$ во всех случаях будет симметричной относительно $x = 0$, как этого и следовало ожидать исходя из симметрии поля $U(x)$ относительно начала координат (рис. 3.10, *в—д*).

Вернемся к полученному из граничных условий выражению (3.160), устанавливающему связь между энергией частицы E, глубиной U_0 и шириной d потенциальной ямы. Его можно представить в виде *)

$$\exp[i(2k_1 d + 4\varphi)] = 1, \quad (3.168)$$

*) Действительно, комплексное выражение $k_2 + ik_1$ можно записать как произведение некоторой вещественной амплитуды на комплексную фазу: $k_2 + ik_1 = a \exp(i\varphi) = a \cos\varphi (1 + i \operatorname{tg}\varphi)$. Числитель (3.160) при этом будет иметь вид $ik_1 - k_2 = -(k_2 - ik_1) = -a \exp(-i\varphi)$. Возводя числитель и знаменатель в квадрат, получим равенство (3.168).

где

$$\operatorname{tg}\varphi = k_1/k_2 = \sqrt{E/(U_0 - E)}. \qquad (3.169)$$

Условием выполнения равенства (3.168) является

$$2k_1 d + 4\varphi = 2\pi n, \qquad (3.170)$$

где n — целое число, начиная с единицы.

Значение $n = 0$ следует исключить, так как при этом значении n условие (3.168) можно выполнить лишь в случае $k_1 = 0$, т. е. $E = 0$. Но условие $k_1 = 0$ приводит, как видно из выражения (3.166), к отсутствию частицы в потенциальной яме, так как при этом $\psi_0^{II}(x) \backsim \sin k_1 x = 0$. Далее увидим, что у квантовой частицы полная энергия E вообще не может быть нулевой (квантовая частица не может «лежать на дне ямы»!). Из выражения (3.170) получаем

$$\varphi_n = (\pi n - k_1 d)/2. \qquad (3.171)$$

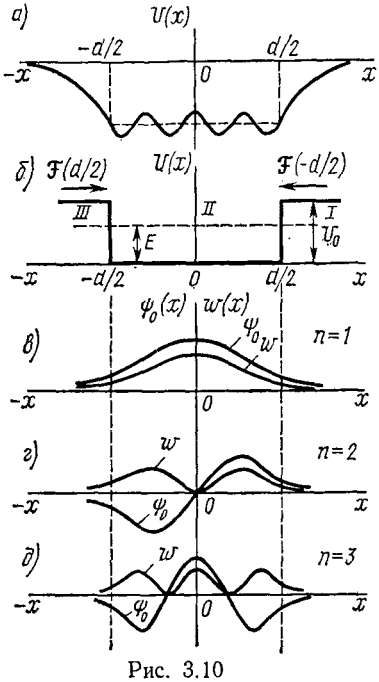


Рис. 3.10

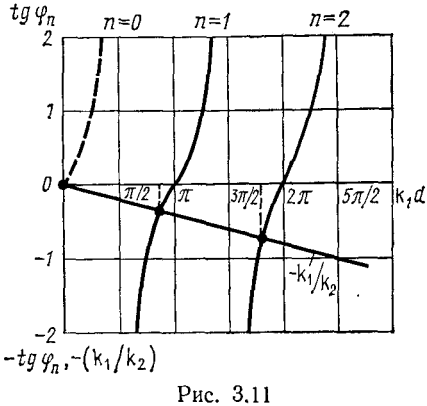


Рис. 3.11

Подстановка этого значения φ_n в выражение (3.169) приводит к трансцендентному уравнению для определения спектра собственных значений энергии E_n:

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} n - \frac{d}{2\hbar}\sqrt{2m_{0i}E_n}\right) = \sqrt{\frac{E_n}{U_0 - E_n}}, \qquad (3.172)$$

где $n = 1, 2, 3, \ldots$

Видно, что спектр энергий частицы, находящейся в потенциальной яме, при $E < U_0$ оказывается дискретным: каждому целому значению n соответствует решение (3.172) при определенном значении $k_1 = k_1(n)$, т. е. при определенной энергии $E = E_n$. Корни уравнения (3.172) соответствуют пересечению набора кривых $\operatorname{tg}\varphi_n(k_1)$ с прямой $-k_1/k_2$ (рис. 3.11). С увеличением глубины ямы U_0 наклон этой прямой к оси абсцисс, определяемый коэффициентом k_2^{-1},

уменьшается, точки пересечения кривой $\operatorname{tg}\varphi_n(k_1)$ и прямой $-k_1/k_2$ приближаются к значениям $k_1 d = n\pi$. Наоборот, при уменьшении U_0 наклон возрастает, а число пересечений (число дискретных уровней энергии в яме) также уменьшается. В пределе $U_0 \to 0$ остается только одно пересечение прямой $-k_1/k_2$ с кривой $\operatorname{tg}\varphi_1(k_1)$. Следовательно, в одномерной прямоугольной потенциальной яме всегда существует хотя бы один уровень энергии. В реальной трехмерной потенциальной яме с эффективной шириной порядка d при очень малой ее глубине

$$|U_0| \ll \hbar^2/m_{0i}d^2$$

может и не быть ни одного дискретного уровня, т. е. связанного состояния в недостаточно глубокой яме может не возникнуть: квантовая микрочастица как бы «выплескивается» через края такой ямы в отличие от поведения «классической» частицы, которая может бесконечно долго находиться в любой потенциальной яме.

Таким образом, энергия частицы в одномерной прямоугольной потенциальной яме оказывается квантованной. В дальнейшем увидим, что этот вывод справедлив не только для одномерной ямы, но и для трехмерного «потенциального ящика», а также для одномерной и трехмерной потенциальных ям других конфигураций.

Для того чтобы получить не графическое, а хотя бы приближенное аналитическое решение, рассмотрим случай $U_0 \gg E$. При этом точки пересечения прямой k_1/k_2 с кривыми $\operatorname{tg}\varphi_n$ приближаются к точкам $n\pi$, т. е. тангенс стремится к нулю, и его можно заменить самим углом:

$$(n\pi - k_1 d)/2 \approx \delta. \tag{3.173}$$

Здесь

$$\delta = \sqrt{E_n/(U_0 - E_n)} \ll 1.$$

Отсюда

$$\lambda_n \approx 2\pi d/(\pi n - 2\delta) = (2d/n)(1 - 2\delta/n\pi)^{-1} \approx (2d/n)[1 + 2\delta/n\pi], \tag{3.174}$$

где $\lambda_n = 2\pi/k_1(n)$.

Учитывая, что $\delta \ll 1$, имеем

$$d \approx n\lambda_n/2. \tag{3.175}$$

Это означает, что решения уравнения Шредингера для потенциальной ямы в случае $E \ll U_0$ получаются лишь при таких значениях дебройлевской длины волны частицы, когда на протяжении ширины d ямы укладывается целое число полуволн $\lambda_n/2$ (см. рис. 3.10, *в*—*д*). Выражение (3.175) можно переписать иначе:

$$E_n = h^2 n^2/8m_{0i}d^2 = (\pi^2\hbar^2/2m_{0i}d^2)\, n^2. \tag{3.176}$$

Это и есть спектр значений энергии частицы в очень глубокой прямоугольной потенциальной яме (в пределе $U_0 \to \infty$). Отметим, что дискретность спектра явилась следствием последовательного решения уравнения Шредингера при определенных граничных условиях, налагаемых на волновую функцию. Никаких дополнительных

предположений при этом не делалось. Таким образом, дискретность энергии (квантование энергии) и то, что она всегда отлична от нуля, присущи состоянию микрочастицы в потенциальной яме. Для «классической» частицы наиболее естественным стационарным состоянием является состояние покоя на дне ямы (при $\hbar \to 0, E_n \to 0$). Для квантовой частицы состояние с наименьшей возможной энергией соответствует условию $n = 1$:

$$E_1 = \pi^2 \hbar^2 / 2m_{0i} d^2. \qquad (3.177)$$

Это состояние называется *нормальным* или *основным состоянием* частицы в потенциальной яме. Все остальные состояния ($n > 1$) являются *возбужденными*. Число n принято называть *квантовым числом*.

Порядок величины энергии E_1 в основном состоянии можно было бы вычислить и без решения уравнения Шредингера, использовав лишь принцип неопределенности Гайзенберга (3.15). В рассматриваемом случае неопределенность координаты частицы $\Delta x \sim d$ (частица «размазана» по ширине ямы). Значит, $\Delta p_x \geqslant \hbar/d$. Так как импульс частицы $p_x \geqslant \Delta p_x$, то минимально возможная энергия

$$E_{\min} = p_x^2 / 2m_{0i} \geqslant \hbar^2 / 2m_{0i} d^2. \qquad (3.178)$$

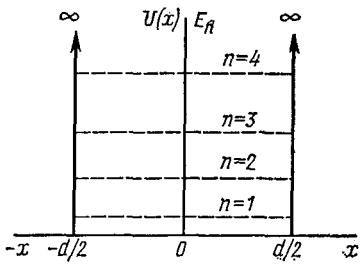


Рис. 3.12

Численное значение E_1, например, для электрона в яме шириной $d = 0{,}1$ нм составляет примерно 3 эВ. Расстояние между соседними квантовыми уровнями энергии (при $\Delta n = 1$)

$$E_{n+1} - E_n = \pi^2 \hbar^2 (2n + 1) / 2m_{0i} d^2. \qquad (3.179)$$

Видно, что энергетический зазор между уровнями возрастает с ростом квантового числа (рис. 3.12). Взяв отношение выражений (3.179) и (3.176), получим формулу

$$(E_{n+1} - E_n)/E_n = (2n + 1)/n^2, \qquad (3.180)$$

из которой видно, что при больших значениях n ($n \gg 1$) это отношение убывает обратно пропорционально n.

Вычислим коэффициент A_2 в выражениях для волновой функции. Применим условие нормировки к волновой функции, описываемой выражением (3.166), и будем считать, что $k_1 = \pi n/d$ ($\delta = 0$, $U_0 = \infty$). Тогда можно записать:

$$\int_0^d |\psi_0^{II}(x)|^2 dx = 4 |A_2|^2 \int_0^d \sin^2 (n\pi/d)\, x\, dx = 4 |A_2|^2 (d/2) = 1.$$

Отсюда

$$A_2 = (2d)^{-1/2}. \qquad (3.181)$$

Таким образом, нормированная волновая функция стационарного состояния частицы в прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками имеет вид

$$\psi_0^{II}(x) = (2/d)^{1/2} \sin(\pi n/d)\, x \quad (n\text{—нечетное}), \tag{3.182}$$

$$\psi_0^{II}(x) = (2/d)^{1/2} \cos(\pi n/d)\, x \quad (n\text{—четное}). \tag{3.183}$$

При больших значениях n имеем дело с быстро осциллирующей функцией x (рис. 3.13). В пределе $n \to \infty$ функция распределения $w(x)$, получаемая из квантовомеханического расчета, совпадает с классической функцией распределения, поскольку интегрирование функции $\sin^2(\pi n/d)\, x$ по любому конечному интервалу дает 1/2. Квантовомеханическая задача о поведении микрочастицы в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками математически сходна с классической задачей о колебаниях закрепленной на обоих концах

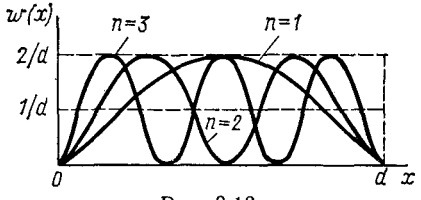


Рис. 3.13

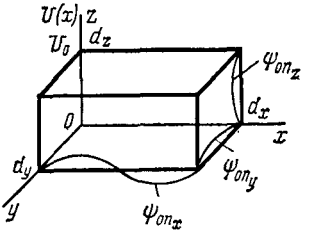


Рис. 3.14

натянутой струны. Решение акустического волнового уравнения позволяет определить характер собственных типов колебаний струны, найти основной тон колебаний ($n = 1$) и обертоны ($n = 2, 3, \ldots$). Электромагнитной аналогией рассматриваемой задачи является задача о модах колебаний поля в короткозамкнутом участке волновода или коаксиальной линии. Роль волновой функции $\psi_0(x)$ в случае струны играют механическое смещение каждой точки струны $y(x)$, а в случае волновода—напряженности электрического и магнитного полей $\overline{\mathscr{E}}(x)$ и $\overline{\mathscr{H}}(x)$.

Прямоугольный потенциальный ящик. Если потенциальная энергия в случае трехмерного движения $U(x, y, z)$ может быть представлена как сумма трех членов

$$U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z), \tag{3.184}$$

то решение уравнения Шредингера сводится к решению трех одномерных уравнений. Физически это означает, что частица внутри потенциальной ямы может двигаться независимо в любом из трех направлений. Таким образом, решения уравнения Шредингера для ямы, представляющей собой прямоугольный *потенциальный ящик* (рис. 3.14) с гладким дном ($U(x) = 0$ внутри ящика) и бесконечно высокими стенками ($U(x) = \infty$ вне ящика), уже известны. Поэтому можно сразу написать выражение для волновой функции частицы

в потенциальном ящике:

$$\psi_{0n_x,\,n_y,\,n_z} = \sqrt{\frac{8}{d_x d_y d_z}} \sin\frac{\pi n_x x}{d_x} \sin\frac{\pi n_y y}{d_y} \sin\frac{\pi n_z z}{d_z}, \qquad (3.185)$$

где n_x, n_y, n_z — квантовые числа ($n = 1, 2, 3, \ldots$), соответствующие граничным условиям для трех координат x, y, z, направленных вдоль ребер ящика; d_x, d_y, d_z — линейные размеры ящика.

Уровни энергии определяют из выражения

$$E_{n_x,\,n_y,\,n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_{0i}}\left[\left(\frac{n_x}{d_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{d_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{d_z}\right)^2\right]. \qquad (3.186)$$

Таким образом, чем больше размеры ящика, тем меньше интервалы между энергетическими уровнями. Если ящик имеет макроскопические размеры, то спектр энергии становится квазинепрерывным. Выражения (3.185) и (3.186) аналогичны соответствующим уравнениям для нахождения собственных функций и собственных частот прямоугольного объемного резонатора звуковых или электромагнитных колебаний (см. § 4.1).

В отличие от «классического» резонатора кинетическая энергия микрочастицы, помещенной в ограниченное пространство, не может равняться нулю. Минимальное значение энергии (основное состояние) соответствует условию $n_x = n_y = n_z = 1$. Это состояние является невырожденным. Значения энергии, соответствующие возбужденным состояниям, могут быть получены при различных комбинациях квантовых чисел. Например, для кубического прямоугольного ящика ($d_x = d_y = d_z = a$) одно и то же значение энергии $E = 6(\pi^2\hbar^2/2m_{0i}a^2)$ может быть получено при трех различных комбинациях квантовых чисел: (1, 1, 2), (1, 2, 1), (2, 1, 1). При этом собственные волновые функции, определяемые выражением (3.185), будут различными. В этом случае говорят о трехкратном вырождении: одному и тому же значению энергии соответствуют три различные функции распределения микрочастицы в пространстве. Физически это связано с однородностью пространства, т. е. с отсутствием какого-либо выделенного направления. Поэтому естественно, что энергия не может зависеть от того, вдоль какого из направлений (x, y или z) волновая функция имеет больше узлов.

Число узлов (нулей) волновой функции (или функции распределения) внутри потенциальной ямы согласно так называемой *осцилляционной теореме* равно $(n-1)$ *). Таким образом, эта теорема позволяет глубже понять физический смысл квантового числа n.

§ 3.9. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦЫ В ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЕ

Приближенную формулу для собственных значений энергии в произвольной одномерной потенциальной яме можно найти с помощью ВКБ-метода (квазиклассическое приближение). Рассмотрим одно-

*) При этом не учитываются узлы волновой функции на краях потенциальной ямы.

мерное финитное движение частицы в произвольной потенциальной яме (рис. 3.15). Если бы поведение частицы с энергией $E = m_{0i}v_x^2/2$ было «классическим», то область ее движения была бы строго ограничена точками поворота a и b, в которых $K = E - U(x) = 0$. Период колебаний такой частицы от точки a до точки b и обратно был бы равен

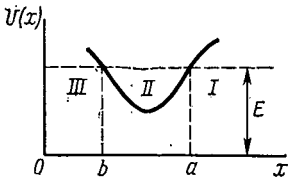


Рис. 3.15

$$T = 2\int_a^b dx/v_x = 2m_{0i}\int_a^b dx/p_x. \qquad (3.187)$$

В квазиклассическом приближении (см. § 3.4 и 3.5) имеется некоторая вероятность «просачивания» частицы из области II в классически недоступные области I и III, в которых волновая функция имеет экспоненциально затухающий характер. Внутри потенциальной ямы вдали от точки поворота b (справа от нее) волновая функция, полученная ВКБ-методом, имеет вид

$$\psi_0^{II}(x) = \frac{C}{\sqrt{p_x}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_b^x p_x\,dx - \frac{\pi}{4}\right). \qquad (3.188)$$

Слева от точки a волновая функция

$$\psi_0^{II}(x) = \frac{C'}{\sqrt{p_x}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^a p_x\,dx - \frac{\pi}{4}\right). \qquad (3.189)$$

Выражения (3.188) и (3.189) должны совпадать внутри области $b < x < a$. Это возможно лишь при условии, что сумма их фаз есть постоянная величина, кратная π. Отсюда, учитывая, что $C = (-1)^n C'$, получим

$$\left[\frac{1}{\hbar}\left(\int_b^x p_x\,dx + \int_x^a p_x\,dx\right) - \frac{\pi}{2}\right] = n\pi,$$

где n — целое число.

Последнее выражение можно записать в виде

$$\int_b^a p(x)\,dx = \pi\hbar(n + 1/2). \qquad (3.190)$$

Так как интеграл по полному периоду классического движения частицы от точки b до точки a и обратно $\oint p(x)\,dx = 2\int_b^a p(x)\,dx$, то выражение (3.190) принимает вид

$$\oint p(x)\,dx = 2\pi\hbar(n + 1/2), \qquad (3.191)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Значения энергии E_n, получаемые с помощью этого выражения, называют *ВКБ-спектром*. Следует также отметить, что выражение (3.191) почти совпадает с известным из старой квантовой теории *правилом квантования Бора—Зоммерфельда*, посредством которого определялись стационарные состояния электрона в атоме до создания Гайзенбергом и Шредингером современной квантовой теории. Различие между формулой (3.191) и интуитивным правилом Бора — Зоммерфельда состоит лишь в том, что вместо целочисленных квантовых чисел n, фигурирующих в этом правиле, в (3.191) входят полуцелые квантовые числа $(n+1/2)$. При вычислении частот переходов, пропорциональных разностям энергий двух уровней, постоянное слагаемое $\hbar\omega/2$ выпадает. Это обстоятельство и не позволяло долгое время заметить неточность старой квантовой теории, тем более, что при больших значениях n правило квантования Бора — Зоммерфельда дает для зависимости $E(n)$ выражение, совпадающее с точным (принцип соответствия Бора) *).

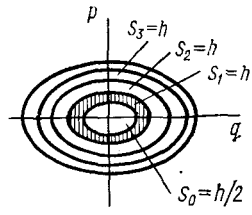


Рис. 3.16

Число n равно числу нулей квазиклассической волновой функции между точками поворота a и b.

При больших значениях n волновая функция $\psi_0(x)$ в потенциальной яме имеет большое число узлов, расстояние между которыми равно половине дебройлевской длины волны $\lambda\!\!\!^{-}$. Это означает, что условие (3.79) применимости ВКБ-метода $(\lambda\!\!\!^{-} \ll a-b)$ при этом хорошо выполняется.

Финитное одномерное движение частицы соответствует линейному осциллятору. В классической механике такое движение характеризуется одновременным заданием координаты x и соответствующего ей количества движения $p_x = m_{0i}\dot{x}$. Обозначим эти параметры движения соответственно через q и p (q — обобщенная координата, p — сопряженный ей обобщенный импульс). Движение частицы в статистической механике принято характеризовать как движение точки в *фазовом пространстве* (q, p). В данном случае это пространство является плоскостью.

Колебания осциллятора при таком описании движения представляются точкой, описывающей некоторую *фазовую траекторию* (рис. 3.16). Характер этой траектории можно определить из следующих соображений. Полная энергия линейного гармонического осциллятора складывается из суммы кинетической и потенциальной энергий:

$$E = K + U = m_{0i}\dot{q}^2/2 + fq^2/2, \qquad (3.192)$$

где f — постоянная квазиупругой силы.

Разделив обе части выражения (3.192) на E, получим

$$p^2/2m_{0i}E + q^2/(2E/f) = 1. \qquad (3.193)$$

*) Для гармонического осциллятора формула (3.191) дает точное значение уровней энергии при любых значениях n.

Введем обозначения: $a=\sqrt{2m_{0i}E}$, $b=\sqrt{2E/f}$. Тогда (3.193) можно записать в виде уравнения эллипса

$$p^2/a^2+q^2/b^2=1. \tag{3.194}$$

Следовательно, фазовая траектория линейного гармонического осциллятора представляет собой эллипс, большая и малая полуоси которого определяются энергией E, массой m_{0i} и квазиупругой постоянной осциллятора. Площадь эллипса

$$S_{эл}=\oint p\,dq=\pi ab=2\pi E\sqrt{m_{0i}/f}, \tag{3.195}$$

или

$$\oint p\,dq=E/\nu_0, \tag{3.195а}$$

где $\nu_0=(2\pi)^{-1}\sqrt{f/m_{0i}}$ — частота колебаний гармонического осциллятора.

Подставив (3.195) в формулу (3.191), получим ВКБ-спектр энергий квантового гармонического осциллятора:

$$E_n=\hbar\omega_0(n+1/2), \tag{3.196}$$

где $n=0, 1, 2, 3, \ldots$

При $n=0$ (основное состояние) квантовый осциллятор имеет отличную от нуля энергию, называемую *нулевой* *):

$$E_0=\hbar\omega_0/2. \tag{3.197}$$

В наличии нулевой энергии заключается существенное отличие квантового осциллятора от классического. Квантовый осциллятор принципиально не может находиться в состоянии полного покоя, в то время как энергия классического осциллятора стремится к нулю при $kT\to 0$ (см. § 4.1).

Расстояние ΔE между соседними уровнями при больших значениях n ($n\gg 1$) мало́ по сравнению с энергией ($\Delta E/E\ll 1$) **). На этом основании выражение (3.191) можно представить в виде

$$\Delta E\oint\frac{\partial p}{\partial E}dx=2\pi\hbar. \tag{3.198}$$

Так как $\partial E/\partial p=v$, то

$$\oint\frac{\partial p}{\partial E}dx=\oint\frac{dx}{v}=T.$$

Отсюда

$$\Delta E=\frac{2\pi}{T}\hbar=\hbar\omega_0. \tag{3.199}$$

*) Если отсчет энергии ведется не от $n=0$, а от $n=1$, то формула (3.196) принимает несколько иной, но эквивалентный ей вид: $E_n=\hbar\omega_0(n-1/2)$, где $n=1, 2, 3, \ldots$ Согласно осцилляционной теореме число нулей (узлов) волновой функции равно либо $(n-1)$, если отсчет ведется от $n=1$, либо n, если отсчет ведется от $n=0$.

**) См. также формулу (3.180).

Таким образом, на каждом небольшом участке энергии ВКБ-спектр является спектром эквидистантно (через одинаковые интервалы) расположенных уровней.

Как видно из (3.191), при $n \gg 1$ площадь, охватываемая замкнутой фазовой траекторией частицы с энергией E, равна $2\pi\hbar n$, где n — целое число. Это означает, что всю площадь можно разделить на n клеток площадью $2\pi\hbar$ каждая. Так как n характеризует число квантовых состояний с энергиями, меньшими или равными E, то каждая клетка площадью $2\pi\hbar$ в фазовом пространстве соответствует одному квантовому состоянию. В элементе фазового объема $\Delta q\,\Delta p$ может быть не более чем

$$N = \Delta q\,\Delta p/2\pi\hbar = \Delta \mathrm{k}\,\Delta q/2\pi \qquad (3.200)$$

квантовых состояний, где $\mathrm{k} = \mathrm{p}/\hbar$ — *волновой вектор*. Добавление каждой новой степени свободы повышает на $2\pi\hbar$ порядок измерения фазового объема. Например, в случае плоского движения (плоский ротатор) единица объема фазовой ячейки равна $(2\pi\hbar)^2$.

В трехмерном геометрическом (физическом) объеме, соответствующем шестимерному фазовому пространству $\Delta x\,\Delta y\,\Delta z\,\Delta p_x\,\Delta p_y\,\Delta p_z$, объем фазовой ячейки равен $(2\pi\hbar)^3$, а следовательно, число квантовых состояний в элементарном объеме

$$N = \Delta x\,\Delta y\,\Delta z\,\Delta p_x\,\Delta p_y\,\Delta p_z/h^3. \qquad (3.201)$$

Эта формула, характеризующая своеобразную «атомистическую», дискретную структуру фазового пространства, лежит в основе квантовой статистики (см. § 5.2). Дискретность фазового пространства позволяет наглядно проиллюстрировать глубокий смысл соотношения неопределенностей Гейзенберга:

$$\Delta p\,\Delta q \geqslant 2\pi\hbar.$$

В микромире, описывая состояние частицы, можно говорить лишь, что она находится в данной ячейке фазового объема. В пределах элементарного фазового объема $2\pi\hbar$ [или $(2\pi\hbar)^3$ в случае трехмерного движения] о состоянии частицы говорить не имеет смысла — она просто «занимает» ячейку, будучи «размазана» по ней. При этом, естественно, в классической физике никакого аналога для кванта действия Планка $\hbar$ нет.

§ 3.10. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ЛИНЕЙНОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

Во многих областях физики, особенно в теории колебаний, квантовой теории излучения фундаментальную роль играет задача о *линейном гармоническом осцилляторе* (ЛГО). Классический ЛГО — это система без трения (без затухания) с «возвращающей» упругой силой $\mathcal{F} = -m_{0i}\omega_0^2 x = -fx$, описываемая уравнением Ньютона

$$m_{0i}\,(d^2x/dt^2) = -fx, \qquad (3.202)$$

или

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0. \tag{3.202а}$$

Решением уравнения (3.202а) являются синусоидальные колебания с собственной частотой $\omega_0 = \sqrt{f/m_{0i}}$. Потенциальная энергия ЛГО квадратично зависит от x (рис. 3.17):

$$U(x) = |\mathcal{F}|\, x/2 = fx^2/2 = m_{0i}\omega_0^2 x^2/2. \tag{3.203}$$

Рассмотрим квантовый аналог частицы, совершающей малые линейные колебания около некоторого положения равновесия. Такие квантовые колебания совершают, например, атомы в молекулах. Тепловое движение атомов твердого тела также можно рассматривать как совокупность квантовых ЛГО (фононы). Валентные электроны в твердых телах при условии подведения к ним достаточной энергии могут совершать гармонические колебания относительно ионного остова (плазмоны). Произвольное электромагнитное поле согласно квантовой электродинамике может быть представлено совокупностью независимых виртуальных (воображаемых) квантовых ЛГО, в которых квантовое число n имеет физический смысл числа фотонов (квантов) в данном типе колебаний (см. § 4.2).

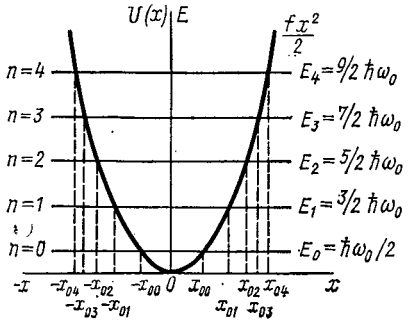


Рис. 3.17

Стационарное уравнение Шредингера для ЛГО имеет вид

$$\frac{d^2\psi_0(x)}{dx^2} + \frac{2m_{0i}}{\hbar^2}\left(E - \frac{m_{0i}\omega_0^2 x^2}{2}\right)\psi_0 = 0. \tag{3.204}$$

Введем обозначения:

$$\xi = \sqrt{m_{0i}\omega_0/\hbar}\, x = x/x_0, \quad \varepsilon = 2E/\hbar\omega_0. \tag{3.205}$$

Запишем уравнение Шредингера в этих обозначениях:

$$d^2\psi_0(\xi)/d\xi^2 + (\varepsilon - \xi^2)\,\psi_0(\xi) = 0. \tag{3.206}$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\psi_0(\xi) = A u(\xi) \exp(-\xi^2/2), \tag{3.207}$$

где A — множитель, определяемый из условия нормировки.

Единственным граничным условием, накладываемым на волновую функцию в случае ЛГО, является условие обращения функции $\psi_0(\xi)$ в нуль при $\xi \to \pm\infty$. Подставив (3.207) в (3.206), получим уравнение для определения функции $u(\xi)$:

$$\frac{d^2u(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi\frac{du(\xi)}{d\xi} + (\varepsilon - 1)\,u(\xi) = 0. \tag{3.208}$$

Решение этого уравнения можно представить в виде ряда по степеням ξ:

$$u(\xi) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \xi^\nu. \tag{3.209}$$

Это так называемый *метод полиномов*, разработанный Зоммерфельдом. При этом волновая функция

$$\psi_0(\xi) = A \exp(-\xi^2/2) \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \xi^\nu. \tag{3.210}$$

Подстановка (3.209) в (3.208) приводит к рекуррентной формуле для коэффициентов ряда *)

$$a_{\nu+2} = a_\nu \frac{2\nu+1-\varepsilon}{(\nu+1)(\nu+2)}. \tag{3.211}$$

Для того чтобы волновая функция была конечной **) при любых значениях $\xi = x/x_0$, в том числе при $\xi \to \pm\infty$, ряд (3.211) необходимо свести к полиному, т. е. оборвать на определенном члене. Пусть, например, $a_n \neq 0$, а $a_{n+2} = 0$. Тогда

$$2n+1-\varepsilon_n = 0. \tag{3.212}$$

где $\nu = n$ — номер члена, на котором обрывается ряд, т. е. целое число ($n \geqslant 0$).

Отсюда

$$\varepsilon_n = 2E_n/\hbar\omega_0 = 2n+1, \tag{3.213}$$

или

$$E_n = \hbar\omega_0 (n+1/2). \tag{3.214}$$

Таким образом, энергия квантового ЛГО может принимать только определенные дискретные значения. Видно также, что точное решение уравнения Шредингера для собственных значений энергии (3.214) совпадает с ВКБ-спектром (3.196), полученным в квазиклассическом приближении (см. § 3.9). Оба эти результата дают последовательность равноотстоящих уровней энергии, смещенную относительно уровней энергии старой боровской теории на величину нулевой энергии $\hbar\omega_0/2$ (см. рис. 3.17). Порядок этой величины для ЛГО, как и для произвольной потенциальной ямы, может быть определен и без решения уравнения Шредингера — непосредственно из соотношения Гайзенберга (3.15). Действительно, по порядку величины энергия ЛГО

$$E \geqslant (\Delta p)^2/2m_{0i} + m_{0i}\omega_0^2 (\Delta x)^2/2 \geqslant (\Delta p)^2/2m_{0i} + (m_{0i}\omega_0^2/2)(\hbar/\Delta p)^2.$$

---

*) Подробнее см., например, [7, с. 90, 733].

**) Это единственное условие, которое накладывается на волновую функцию в случае ЛГО, поскольку движение частицы не ограничено какой-либо непроницаемой потенциальной стенкой.

Функция $E = E(\Delta p)$ имеет минимум при $\Delta p = \Delta p_{\min} = (m_{0i}\omega_0\hbar)^{1/2}$. Это означает, что

$$E_{\min} \sim (\Delta p_{\min})^2/2m_{0i} = \hbar\omega_0/2.$$

Квантовая механика смогла объяснить происхождение этой энергии в случае электромагнитных осцилляторов, введя в рассмотрение *нулевую энергию вакуума электромагнитного поля* (см. § 1.3 и 4.2). В физическом вакууме в качестве «фона» всегда присутствуют виртуальные фотоны всех частот, образующие остаточное электромагнитное (фотонное) поле. Оно непрерывно поддерживается за счет появления и исчезновения электронно-позитронных пар (электронно-позитронный вакуум):

$$\hbar\omega_0 + \hbar\omega_0' \rightarrow e^- + e^+ \rightarrow \hbar\omega_0'' + \hbar\omega_0''',$$

т. е. согласно релятивистской квантовой теории два кванта с энергиями $\hbar\omega_0$ и $\hbar\omega_0'$ могут виртуально превратиться в пару электрон + +позитрон, которая существует лишь в течение времени Δt, допускаемого соотношением неопределенностей:

$$\Delta t \sim \hbar/\Delta E = \hbar/2m_{0e}c^2.$$

Здесь $\Delta E = 2m_{0e}c^2$ — удвоенная масса покоя электронно-позитронной пары.

Затем, аннигилируя, данная пара порождает снова два фотона, но уже с другими энергиями $\hbar\omega_0'' + \hbar\omega_0''' = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_0'$. Такое виртуальное превращение частиц эквивалентно *рассеянию света на свете*. Таким образом, даже при отсутствии реальных фотонов ($T = 0$K, $n = 0$) в любом типе колебаний всегда имеется эффективное поле излучения $\hbar\omega_0/2$, с которым могут взаимодействовать квантовые микрочастицы (электроны, атомы, молекулы и т. д.).

Наличие этого взаимодействия приводит к ряду экспериментально наблюдаемых эффектов. В частности, оно объясняет существование спонтанного (самопроизвольного) испускания света возбужденными атомами и молекулами (см. § 4.3), рассеяние света на нулевых колебаниях кристаллической решетки, охлажденной до температуры $T \approx 0$K, переходы между нулевыми колебательными уровнями (переход $0 \rightarrow 0$) в изотопных молекулах (см. § 6.10), лембовский сдвиг уровней в атоме водорода, положение наинизших энергетических уровней атома позитрония (см. § 1.3) и т. д.

Полиномы (3.210), являющиеся решениями уравнения Шредингера (3.208) при $v = n$, называются *полиномами Чебышева—Эрмита* и обозначаются $H_n(\xi)$. Они удовлетворяют дифференциальному уравнению

$$\frac{d^2H_n}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0 \qquad (3.215)$$

и могут быть представлены в виде

$$H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2)\frac{d^n[\exp(-\xi^2)]}{d\xi^n}. \qquad (3.216)$$

Выпишем первые пять полиномов Чебышева—Эрмита:

$$H_0(\xi)=1,\ H_1(\xi)=2\xi,\ H_2(\xi)=4\xi^2-2,$$
$$H_3(\xi)=8\xi^3-12\xi,\ H_4(\xi)=16\xi^4-48\xi^2+12,$$

где $\xi=x/x_0$, а $x_0=(\hbar/m_{0i}\omega_0)^{1/2}$.

Вычисление коэффициента A_n в (3.210) с помощью условия нормировки (3.40) дает

$$A_n=(2^n n!\sqrt{\pi}\,x_0)^{-1/2}. \tag{3.217}$$

Подстановка A_n в (3.210) приводит к окончательному выражению для собственных волновых функций квантового ЛГО:

$$\psi_{0n}(x)=(2^n n!\sqrt{\pi}\,x_0)^{-1/2}\exp[-(1/2)(x/x_0)^2]\,H_n(x/x_0). \tag{3.218}$$

В нормальном (основном) состоянии ($n=0$)

$$\psi_{00}(x)=(\pi x_0^2)^{-1/4}\exp[-(1/2)(x/x_0)^2]. \tag{3.219}$$

В первом возбужденном состоянии ($n=1$)

$$\psi_{01}(x)=-2(x/x_0)(2x_0\sqrt{\pi})^{-1/2}\exp[-(1/2)(x/x_0)^2]. \tag{3.220}$$

Полином Чебышева—Эрмита имеет n действительных корней. Это частный случай осцилляционной теоремы, о которой говорилось в § 3.9. В качестве примера на рис. 3.18, *а* приведена собственная волновая функция ЛГО $\psi_{04}(x)$, соответствующая $n=4$. Как следует из рисунка, она имеет внутри рассматриваемого интервала n узлов, т. е. n раз обращается в нуль. Для сравнения на рис. 318, *б* приведена волновая функция для того же случая, полученная в ВКБ-приближении. Видно, что как внутри рассматриваемого промежутка, так и вне его, т. е. вдали от точек поворота $x=\pm x_0$, ВКБ-метод дает

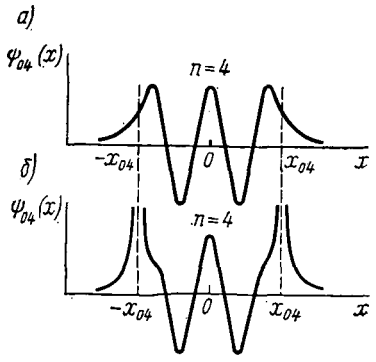


Рис. 3.18

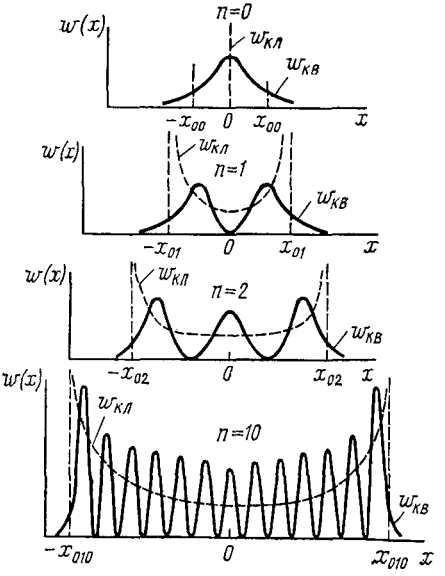


Рис. 3.19

волновые функции, близкие по форме к точному решению уравнения Шредингера. Лишь в непосредственной близости от этих точек волновая функция претерпевает разрыв.

На рис. 3.19 показан вид классических $w_{кл}(x)$ и квантовых $w_{кв}(x)=|\psi_{0n}(x)|^2$ функций распределения для четырех значений n и указаны точки поворота $\pm x_0$ для классического ЛГО с такой же энергией E, как и у квантового ЛГО. Так как $E=E(n)$, а $x_0=x_0(E)$, то для различных квантовых чисел n значения x_0 различны (рис. 3.19). Очевидно, что при малых значениях n классическая и квантовая функции распределения существенно различаются. При $n=0$ классическая функция распределения для ЛГО представляет собой дельта-функцию, равную единице при $x=0$ (частица покоится), а при $n\geqslant 1$ она имеет максимальные значения вблизи точек поворота, где частица проводит наибольшее время, так как ее скорость здесь обращается в нуль. Вблизи положения равновесия скорость частицы максимальна и соответственно классическая вероятность локализации минимальна *). Вероятность найти квантовую частицу в основном состоянии ($n=0$) не равна единице при $x=0$, но максимальна вблизи этой точки и уменьшается по мере приближения к точкам $x=\pm x_0$. В отличие от классического ЛГО квантовая частица может «просачиваться» и в области, где $|x|>x_0$. По мере возрастания квантового числа n, т. е. с увеличением степени возбуждения квантового ЛГО его функция распределения $w_{кв}(x)$ начинает приближаться к классической функции распределения $w_{кл}(x)$ как к некоторой средней величине, относительно которой $w_{кв}(x)$ совершает быстрые осцилляции. В этом еще одно наглядное подтверждение принципа соответствия.

Более общим случаем является *трехмерный гармонический осциллятор*, в котором колебания с тремя различными частотами ω_1, ω_2 и ω_3 происходят независимо в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Потенциальная энергия трехмерного гармонического осциллятора

$$U(x)=\frac{m_{0i}\omega_1^2}{2}x^2+\frac{m_{0i}\omega_2^2}{2}y^2+\frac{m_{0i}\omega_3^2}{2}z^2. \qquad (3.221)$$

Подставив (3.221) в уравнение Шредингера (3.39), получим

$$\Delta\psi_0+\frac{2m_{0i}}{\hbar^2}\left[E-\frac{m_{0i}}{2}(\omega_1^2x^2+\omega_2^2y^2+\omega_3^2z^2)\right]\psi_0=0. \qquad (3.222)$$

Решение уравнения Шредингера следует искать в виде произведения трех волновых функций, каждая из которых зависит только от одной координаты:

$$\psi_0(x,\ y,\ z)=\psi_{01}(x)\,\psi_{02}(y)\,\psi_{03}(z). \qquad (3.223)$$

---

*) Величина $w_{кл}(x)$ определяется отношением времени $dt=dx/v(x)$ пребывания частицы на участке dx вблизи данной точки к периоду колебаний T.

Подставив (3.223) в (3.222) и разделив переменные, получим

$$\frac{d^2\psi_{0i}(x_i)}{dx_i^2}+\frac{2m_{0i}}{\hbar^2}\left[E_i-\frac{m_{0i}\omega_i^2x_i^2}{2}\right]\psi_{0i}(x_i)=0, \qquad (3.224)$$

где $i=1,\ 2,\ 3;\ x_1=x,\ x_2=y,\ x_3=z;\ E=E_1+E_2+E_3$.

Следовательно, задача о собственных функциях и собственных энергиях уравнения Шредингера для трехмерного осциллятора свелась к задаче для одномерного осциллятора, которая уже решена в настоящем параграфе. Поэтому можно сразу написать выражение для полной энергии квантового трехмерного осциллятора:

$$E_{n_1,\ n_2,\ n_3}=\hbar\omega_1(n_1+1/2)+\hbar\omega_2(n_2+1/2)+\hbar\omega_3(n_3+1/2), \qquad (3.225)$$

где $n_1,\ n_2,\ n_3$—целые числа.

Из выражения (3.225) следует, что все уровни энергии трехмерного осциллятора, кроме основного, являются вырожденными, поскольку данное значение E_n может быть получено за счет различных комбинаций n_1, n_2 и n_3. Кратность вырождения n-го уровня энергии определяют по формуле

$$g_n=(1/2)(n+1)(n+2). \qquad (3.226)$$

Например, при $n=1$ $g_1=3$, при $n=2$ $g_2=6$ и т. д.

Волновая функция, описывающая состояние трехмерного осциллятора, имеет вид

$$\psi_{0n_1,\ n_2,\ n_3}(x_1,\ x_2,\ x_3)=\left(\frac{m_{0i}\omega_1\omega_2\omega_3}{\hbar^3\pi^3}\right)^{1/4}\times\left[\frac{2^{-(n_1+n_2+n_3)}}{n_1!n_2!n_3!}\right]e^{-\frac{\xi_1^2+\xi_2^2+\xi_3^2}{2}}\times$$
$$\times H_{n_1}(\xi_1)H_{n_2}(\xi_2)H_{n_3}(\xi_3), \qquad (3.227)$$

где $\xi=\sqrt{m_{0i}\omega_i/\hbar}\,x_i$ $(i=1,\ 2,\ 3)$.

В частном случае изотропного трехмерного осциллятора частоты для всех направлений совпадают $(\omega_1=\omega_2=\omega_3=\omega_0)$. При этом условии, как следует из выражения (3.225), полная энергия

$$E_n=\hbar\omega_0(n+3/2), \qquad (3.228)$$

где $n=n_1+n_2+n_3$.

§ 3.11. ЖЕСТКИЙ КВАНТОВЫЙ РОТАТОР

До сих пор ограничивались лишь рассмотрением поступательного (или колебательного) движения квантовой микрочастицы. Однако частица может участвовать также во вращательном движении вокруг некоторой оси O_1OO_2 (рис. 3.20), т. е. она может обладать моментом количества движения $\mathbf{P}_L$, который в классической механике определяется как векторное произведение импульса $\mathbf{p}=m_{0i}\mathbf{v}$ на радиус-вектор $\mathbf{r}$, соединяющий по кратчайшему пути частицу с осью вращения, т. е. $\mathbf{P}_L=[\mathbf{pr}]=\text{const}$.

Для замкнутой системы частиц должны выполняться все законы сохранения, в частности закон сохранения энергии (гамильтониан $H=\text{const}$), закон сохранения количества движения или импульса ($\mathbf{p}=m_{0i}\mathbf{v}=\text{const}$) и закон сохранения момента количества движения или момента импульса ($\mathbf{P}_L=[\mathbf{pr}]=\text{const}$).

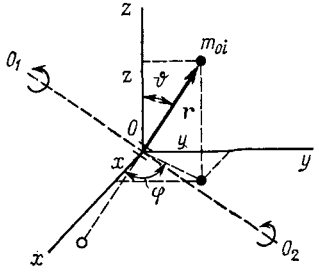


Рис. 3.20

Известно, что выполнение законов сохранения является следствием симметрии законов природы относительно некоторых преобразований. Так, закон сохранения энергии выражает независимость гамильтониана замкнутой системы частиц от времени измерения (симметрия перемещения во времени), закон сохранения импульса — независимость результатов эксперимента от места его выполнения (симметрия перемещения, т. е. параллельного переноса в пространстве) и, наконец, закон сохранения момента импульса — независимость результатов эксперимента от поворота в пространстве (вращательная симметрия). Иными словами, выполнение этих законов связано с определенными свойствами пространства — времени: 1) однородностью времени ($H=\text{const}$); 2) однородностью пространства ($\mathbf{p}=\text{const}$); 3) изотропией пространства ($\mathbf{P}_L=\text{const}$) *). Изотропия пространства означает, что все направления в пространстве эквивалентны и, следовательно, гамильтониан замкнутой системы не должен изменяться при поворотах всей системы как целого вокруг любой оси на произвольный угол, так же как он остается неизменным при поступательном перемещении в пространстве и во времени. Если система находится во внешнем силовом поле, то момент импульса в общем случае не сохраняется. Однако в центрально-симметричном поле, где все направления в пространстве, исходящие из центра поля, эквивалентны, величина $\mathbf{P}_L$ относительно этого центра остается неизменной. Если поле имеет аксиальную симметрию, то сохраняется составляющая момента импульса вдоль этой оси.

Все эти законы сохранения остаются в силе и в квантовой механике. В частности, рассматривая движение электронов в атоме в центральном кулоновском поле ядра или атомного остатка, необходимо учитывать закон сохранения момента импульса. То же самое относится к вращению атомов в молекулах вокруг определенных осей симметрии, для которых $\mathbf{P}_L\neq 0$. В каждом из этих случаев одновременно с вращательным (ротационным) движением частица может участвовать в колебательном (вибрационном) движении, при котором расстояние $\mathbf{r}$ до центра или до оси вращения, а следовательно, и момент импульса $\mathbf{P}_L$ будут изменяться (колебательно-вращательное, или вибрационно-ротационное, движение).

---

*) Еще одним важным свойством пространства является его зеркальная симметрия (закон сохранения четности) при замене левого на правое. Следует, однако, иметь в виду, что при некоторых типах взаимодействий частиц (слабых) четность может нарушаться.

Проще, однако, рассмотреть отдельно квантовое вращательное движение, считая колебательное движение «замороженным» (это реализуется на практике, если тепловая энергия kT меньше энергии первого возбужденного колебательного уровня молекулы, но больше энергии возбуждения ее вращательного состояния). Такое вращательное движение микрочастицы называют *жестким квантовым ротатором* (ЖКР). При этом потенциальная энергия частицы $U(\mathbf{r})$ не изменяется, так как микрообъект как бы «закреплен» на жестком «стержне» (см. рис. 3.20). Положим, что $U(\mathbf{r})=0$ и запишем уравнение Шредингера

$$\Delta\psi_0+(2m_{0i}/\hbar^2)\,E\psi_0=0 \qquad (3.229)$$

в сферической системе координат $(r,\ \vartheta,\ \varphi)$:

$$\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi_0}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial^2\psi_0}{\partial\varphi^2}+\frac{2m_{0i}E}{\hbar^2}\psi_0=0, \qquad (3.230)$$

где r — расстояние от начала координат до частицы с массой m_{0i} (в случае ЖКР $r=\text{const}$); ϑ — угол между осью z и радиус-вектором $\mathbf{r}$; φ — азимутальный угол (угол между осью x и проекцией $\mathbf{r}$ на плоскость xy); $x=r\sin\vartheta\cos\varphi$, $y=r\sin\vartheta\sin\varphi$, $z=r\cos\varphi$.

Решение уравнения (3.230) будем искать в виде произведения двух функций, каждая из которых зависит только от одной из координат:

$$\psi_0(\vartheta,\ \varphi)=\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi). \qquad (3.231)$$

Подставив (3.231) в (3.230) и умножив каждый член уравнения (3.230) на $r^2\sin\vartheta/\Theta\Phi$, получим

$$\frac{\sin\vartheta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right)+\frac{2m_{0i}Er^2}{\hbar^2}\sin^2\vartheta=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}. \qquad (3.231а)$$

Так как левая часть уравнения является функцией только ϑ, а правая — только φ, то обе части могут быть равны друг другу при любых ϑ и φ, если каждая из них есть постоянная величина (параметр разделения), которую обозначим m^2. Таким образом, из (3.231а) получаются два уравнения:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right)+\left(\varkappa-\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\Theta=0, \qquad (3.232)$$

$$\partial^2\Phi/\partial\varphi^2=-m^2\Phi, \qquad (3.233)$$

где $\varkappa=2m_{0i}r^2E/\hbar^2=2IE/\hbar^2$; $I=m_{0i}r^2$ — момент инерции.

Решением уравнения (3.233) с точностью до постоянной является периодическая функция

$$\Phi(\varphi)=\exp(\pm im\varphi)=\cos m\varphi\pm i\sin m\varphi. \qquad (3.234)$$

Условие однозначности волновой функции требует, чтобы при повороте системы на угол 2π решение не изменялось. Это возможно, если m — любое целое число (положительное или отрицательное): $m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm3,\ \ldots$ Это число по причинам, которые будут

понятны несколько позже (см. § 3.12, 3.13 и 6.7), будем называть *магнитным квантовым числом* *).

Чтобы привести уравнение (3.233) к известному в математике уравнению Лежандра, заменим в нем переменную ϑ ($0 \leqslant \vartheta \leqslant \pi$) на переменную $\xi = \cos\vartheta$ ($-1 \leqslant \xi \leqslant 1$). При этом $\theta(\vartheta) \to \chi(\xi)$. Учитывая, что $\sin^2\vartheta = 1-\xi^2$, $d\vartheta = -d\xi/\sin\vartheta$ вместо (3.233) получим:

$$(1-\xi^2)\chi'' - 2\xi\chi' + [\varkappa - m^2/(1-\xi^2)]\chi = 0, \qquad (3.235)$$

где $\chi' = d\chi/d\xi$.

Это так называемое *присоединенное уравнение Лежандра*. Будучи дифференциальным уравнением второго порядка, оно имеет два линейно независимых решения. Особыми точками уравнения являются $\xi = \pm 1$, в которых оба решения обращаются в бесконечность, если только величина $\varkappa$ не принимает некоторые специальные значения (т. е. точки $\xi = \pm 1$ являются несущественно особыми). Поскольку волновая функция должна быть конечной при любых ξ, физически допустимые решения уравнения (3.236) должны иметь вид полинома от ξ:

$$\chi(\xi) = (1-\xi^2)^{|m|/2} \sum_{\nu=0}^{l-|m|} a_\nu \xi^\nu = (1-\xi^2)^{|m|/2}\, u(\xi). \qquad (3.236)$$

При $m=0$ полиномы $u(\xi) = P_l(\xi)$ называются *полиномами Лежандра*. Решение должно зависеть от абсолютного значения $|m|$, так как в уравнение (3.235) это квантовое число входит только в квадрате. Индекс $0 \leqslant \nu \leqslant l-|m|$, где l—целое число. Подставив (3.237) в (3.236), получим

$$(1-\xi^2)u'' - 2(|m|+1)\xi u' + (\varkappa - m^2 - |m|)u = 0. \qquad (3.237)$$

Вычислим производные от $u(\xi)$:

$$u'(\xi) = a_1 + 2a_2(\xi) + \ldots + \nu a_\nu \xi^{\nu-1} = \sum_{\nu=1} \nu a_\nu \xi^{\nu-1} = \sum_{\nu=0} (\nu+1) a_{\nu+1} \xi^\nu, \qquad (3.238)$$

$$u''(\xi) = \sum_{\nu=0} (\nu+2)(\nu+1) a_{\nu+2} \xi^\nu. \qquad (3.239)$$

Подставив (3.238) и (3.239) в (3.237), найдем

$$\sum_\nu \{(\nu+2)(\nu+1)a_{\nu+2} - [\nu(\nu-1) + 2(|m|+1)\nu - \varkappa + |m| + m^2] a_\nu\} \xi^\nu = 0. \qquad (3.240)$$

Равенство (3.240) может выполняться при любых значениях ξ только в случае, если коэффициенты при всех ξ^ν будут равны нулю.

*) Однако уже сейчас можно отметить, что наличие вращения, т. е. механического момента $\mathbf{P}_L$ у электрически заряженной частицы приводит к возникновению замкнутого электрического тока, а следовательно, к появлению магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_L$, направление которого по отношению к механическому моменту определяется знаком электрического заряда e_i частицы. При $e_i > 0$ момент $\boldsymbol{\mu}_L$ направлен вдоль $\mathbf{P}_L$, а при $e_i < 0$—против $\mathbf{P}_L$.

Следовательно,

$$(\nu+2)(\nu+1)\,a_{\nu+2}-[\nu(\nu-1)+2(|m|+1)\nu-\\ -\varkappa+|m|+m^2]\,a=0.$$

Отсюда получается *рекуррентное соотношение* для коэффициентов ряда (3.236):

$$a_{\nu+2}=a_\nu\frac{\nu(\nu-1)+2(|m|+1)\nu-\varkappa+|m|+m^2}{(\nu+1)(\nu+2)}. \qquad (3.241)$$

Так как уравнение Лежандра (3.237) однородно, то коэффициет a_0 (a_ν при $\nu=0$) может быть выбран из условий нормировки волновой функции. Как следует из (3.241), полином (3.236) может содержать либо только четные, либо только нечетные степени ξ (в зависимости от выбора первого коэффициента ряда a_0 или a_1). Ряд (3.236) будет конечным при всех ξ, если он будет обрываться при любом, но конечном значении $\nu'\geqslant 0$. При этом $a_{\nu'}\neq 0$, а $a_{\nu'+2}=0$. Тогда и все остальные коэффициенты будут равны нулю. Чтобы это требование выполнялось, достаточно обращения в нуль числителя в соотношении (3.241) при некотором значении $\nu'\geqslant 0$, для которого постоянная разделения

$$\varkappa=\nu'(\nu'-1)+2(|m|+1)\nu'+|m|(|m|+1)=\\ =(\nu'+|m|)(\nu'+|m|+1). \qquad (3.242)$$

Обозначим целое число $(\nu'+|m|)$ через l, т. е. $\nu'=l-|m|$. Тогда выражение (3.242) можно записать в виде

$$\varkappa=l(l+1). \qquad (3.243)$$

Поскольку $\nu'\geqslant 0$, $|m|\leqslant l=(\nu'+|m|)$. Число l называется *орбитальным квантовым числом*. Оно определяет величину *орбитального момента количества движения* $\mathbf{P}_L$.

Так как $\varkappa=2m_{oi}r^2E/\hbar^2=2IE/\hbar^2$, то выражение для собственных энергий ЖКР имеет вид

$$E_l=\hbar^2\varkappa/2I=(\hbar^2/2I)\,l(l+1), \qquad (3.244)$$

где I—момент инерции системы, а $l\geqslant 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ldots$

Видно, что энергия ЖКР вырождена по квантовому числу m. Кроме того, при $l=0$ энергия $E_0=0$, т. е. у ЖКР не может быть «нулевого вращения», подобного нулевой энергии $E_0=\hbar\omega_0/2$ у ЛГО. Энергия ЖКР может быть выражена также через *момент инерции* I и угловую частоту ω или через момент инерции I и момент импульса $\mathbf{P}_L$:

$$E=I\omega^2/2=P_L^2/2I. \qquad (3.245)$$

Сравнивая выражения (3.245) и (3.244), получаем

$$P_L=\hbar\sqrt{l(l+1)}. \qquad (3.246)$$

Это строгое квантовомеханическое выражение для P_L при больших значениях l ($l\gg 1$) совпадает с первым постулатом Бора старой

квантовой теории (Н. Бор, 1913), согласно которому электрон в атоме может вращаться лишь по такой орбите, для которой $|P_L| = \hbar l$, где l — целое число (в теории Бора вместо l фигурирует *азимутальное квантовое число* n_φ, принимающее целочисленные значения, равные или большие единицы).

Выражение для волновой функции, описывающей состояние ЖКР, имеет вид

$$\psi_0(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi) = A\left(\sin^{|m|}\vartheta \sum_{\nu=0,1}^{\nu'=l-|m|} a_\nu \cos^\nu \vartheta\right) \times$$
$$\times e^{\pm i|m|\varphi} = AY_l^m(\vartheta, \varphi) = AP_l^m(\vartheta)\exp(\pm i|m|\varphi), \qquad (3.247)$$

где A — нормировочная постоянная.

Функции $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ являются *шаровыми*, или *сферическими, функциями* (сферическими гармониками), а функции $P_l^m(\vartheta)$ — *присоединенными полиномами Лежандра*. Последние функции могут быть представлены в виде

$$P_l^m(\vartheta) = \sin^{|m|}\vartheta \frac{d^{|m|}P_l(\cos\vartheta)}{(d\cos\vartheta)^{|m|}}, \qquad (3.248)$$

где

$$P_l(\vartheta) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{(d\cos\vartheta)^l}(\cos^2\vartheta - 1)^l \qquad (3.249)$$

— обычный полином Лежандра.

В табл. 3.1 приведены для примера несколько нормированных шаровых функций $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$, полученных с помощью рекуррентного соотношения (3.241). Как видно из выражения (3.247) и табл. 3.1,

Таблица 3.1

l	m	$Y_l^m(\vartheta, \varphi)$
0	0	$1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$\sqrt{3/4\pi}\cos\vartheta$
1	± 1	$\sqrt{3/8\pi}\sin\vartheta\exp(\pm i\varphi)$
2	0	$\sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\vartheta - 1)$
2	± 1	$\sqrt{15/8\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta\exp(\pm i\varphi)$
2	± 2	$[(\sqrt{15/2\pi})/4]\sin^2\vartheta\exp(\pm 2i\varphi)$
3	0	$\sqrt{7/16\pi}(5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)$
3	± 1	$(\sqrt{21/4\pi}/4)\sin\vartheta(5\cos^2\vartheta - 1)\exp(\pm i\varphi)$

при $l=1$ имеется три независимых решения уравнения Шредингера (3.230), соответствующие $m=0,\pm1$. Их линейные комбинации, например,

$$Y_{1,\,+1}+Y_{1,\,-1}=(3/\sqrt{8\pi})\sin\vartheta\cos\varphi\sim x/r, \qquad (3.250)$$

$$Y_{1,\,+1}-Y_{1,\,-1}=(3/\sqrt{8\pi})\sin\vartheta\sin\varphi\sim y/r, \qquad (3.251)$$

также будут решениями этого уравнения. Аналогичные комбинации можно записать для $l\geqslant 2$. Чем больше значения квантового числа l, тем сложнее зависимость $Y_l(\vartheta)$. Для $l=0$ и $l=1$ она имеет простой геометрический смысл. Первая шаровая функция Y_{00} представляет собой сферу радиуса $(4\pi)^{-1/2}$. Квадрат модуля этой волновой функции $w_{00}(\vartheta,\varphi)=|Y_{00}|^2=(4\pi)^{-1}$. Следовательно, интеграл по всему объему

$$\int\limits_{\Omega} w_{00}(\vartheta,\varphi)\,d\Omega=(4\pi)^{-1}\int\limits_{\Omega}\sin\vartheta d\vartheta d\varphi=1, \qquad (3.252)$$

как это и должно быть исходя из физического смысла функции распределения $w(\vartheta,\varphi)$.

Сферически симметричная функция распределения $w_{00}(\vartheta,\varphi)$ означает, что в основном состоянии ЖКР вероятность локализации микрочастицы на поверхности сферы радиуса $r=\text{const}$ одинакова для всех углов ϑ и φ (рис. 3.21, *а*).

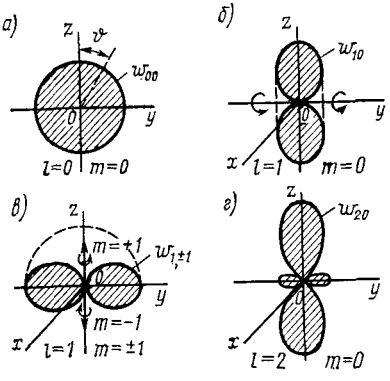


Рис. 3.21

Обращаясь к механической аналогии ЖКР, изображенной на рис. 3.20, видим, что основному, невозбужденному состоянию ЖКР соответствует случай, когда «шарик» с массой m_{0i} еще «не запущен» на определенную орбиту. При этом ось вращения O_1OO_2 «не стабилизирована» и может совершать хаотические флуктуационные повороты в пространстве, при которых «шарик» описывает сферическую поверхность. Если «раскрутить шарик», т. е. придать ему некоторый импульс, то у него появится момент импульса $\mathbf{P}_L$ относительно оси O_1OO_2, и движение «шарика» перестанет быть сферически изотропным. Согласно классическим законам «шарик» начнет двигаться в некоторой плоскости по определенной круговой орбите, наклоненной под углом ϑ к оси z. Например, при $\vartheta=0$ «шарик» будет вращаться по орбите, у которой $\varphi=0$, т. е. по «полярной орбите». При этом экваториальная плоскость $\vartheta=\pi/2$ является узловой.

Согласно квантовым представлениям у микрочастицы в состоянии $l=1$ и $m=0$, так же как и в других состояниях, нет определенной орбиты. В этом первом возбужденном состоянии функция распределения $w_{10}(\vartheta)$ для ЖКР имеет анизотропный характер с максимумом вероятности локализации частицы вблизи плоскости, проходящей

через оси z и x (рис. 3.21, *б*):

$$dw_{10}(\vartheta) = (3/4\pi)\cos^2\vartheta d\Omega. \qquad (3.253)$$

Ось вращения O_1OO_2 совпадает с осью y. В состоянии $l=1$, $m=\pm 1$ максимум вероятности локализации частицы сосредоточен в плоскости xy, а угол φ изменяется от 0 до 2π в течение каждого периода обращения (рис. 3.21, *в*). Ось вращения совпадает с осью z. Два знака у квантового числа m означают, что момент импульса $\mathbf{P}_L$ может быть направлен либо по оси z (вверх), либо против этой оси (вниз) в зависимости от того, вращается ли частица по часовой стрелке или против нее. При этом функция распределения имеет вид

$$dw_{1,\pm 1} = (3/8\pi)\sin^2\vartheta d\Omega. \qquad (3.254)$$

Рис. 3.21, *г* соответствует случаю $l=2$, $m=0$.

Следует иметь в виду, что для получения полной волновой функции ЖКР стационарную волновую функцию $\psi_0(r, \vartheta, \varphi)$ нужно умножить на временно́й множитель $\exp(-iEt/\hbar)$, где $E=\hbar\omega = (\hbar^2/2I)\,l(l+1)$. При $l=0$ вращение отсутствует, т. е. $\omega=0$. Следовательно, временно́й множитель волновой функции ЖКР появляется, начиная с $l\geqslant 1$.

§ 3.12. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА

Теперь можно перейти к решению квантовомеханической задачи о состоянии электрона в поле атомного ядра в атоме водорода или в поле атомного остатка (ионного остова) в других атомах с одним внешним электроном. Такие атомы называются *водородоподобными*.

Для упрощения задачи учтем, что отношение массы покоя электрона m_{0e} к массе покоя протона m_{0p}, а тем более к массе покоя ядер с атомным номером $Z>1$ есть малая величина ($m_{0p}/m_{0e}\approx 1836{,}5$). Вследствие этого с хорошим приближением можно считать ядро покоящимся ($M_N\to\infty$) и принять его положение за нуль сферической системы координат (см. рис. 3.20). Будем считать ядро (ионный остов) и электрон точечными зарядами (Ze и $-e$), взаимодействующими по закону Кулона. Следовательно, потенциальная энергия будет иметь вид сферически симметричного (кулоновского) поля притяжения:

$$U(r) = -Ze^2/r. \qquad (3.255)$$

Для атома водорода и водородоподобных ионов $Z=1$. Таким образом, задача сводится к решению уравнения Шредингера для связанных состояний электрона в трехмерной потенциальной яме, имеющей форму «кулоновской воронки» (рис. 3.22). За нуль отсчета энергии примем такую энергию системы, когда ядро и электрон покоятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга. Практически они должны находиться на таком расстоянии, когда электрон можно считать свободным. В этом случае говорят о состоянии

ионизации атома. Связанным состояниям электрона в атоме будет соответствовать отрицательная энергия ($E < 0$), а свободно движущемуся вне атома электрону — положительная энергия ($E > 0$).

Запишем уравнение Шредингера в виде

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_0}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi_0}{\partial\vartheta}\right)+ \\ +\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi_0}{\partial\varphi^2}+\frac{2m_{0e}}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi_0=0. \tag{3.256}$$

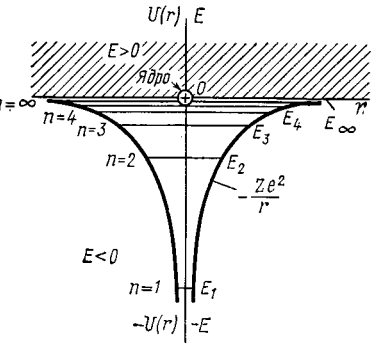


Рис. 3.22

В общем случае трехмерное уравнение Шредингера не может иметь точного решения, если путем разделения переменных его не удается привести к обыкновенным дифференциальным уравнениям, содержащим только одну переменную. В сферической системе координат (а также в параболической и некоторых других системах) такое разделение оказывается возможным. Поэтому будем искать волновую функцию $\psi_0(\mathbf{r})$ с точностью до постоянного нормировочного коэффициента в виде произведения трех функций:

$$\psi_0(\mathbf{r}) = R(r)\,\theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi), \tag{3.257}$$

где $R(r)$ — радиальная, а $\mathcal{F}(\vartheta, \varphi) = \theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$ — угловая части волновой функции.

Подставляя (3.257) в (3.256) и умножая все члены уравнения на $r^2/R\mathcal{F}$, получим

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2m_{0e}}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)r^2= \\ =-\frac{1}{\mathcal{F}\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\vartheta}\right)-\frac{1}{\mathcal{F}\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\varphi^2}. \tag{3.258}$$

Так как левая часть этого уравнения представляет собой функцию только от r, а правая — только от углов ϑ и φ, то равняться друг другу при любых r, ϑ и φ они могут лишь тогда, когда каждая из частей является постоянной величиной. Обозначим эту постоянную разделения через $\varkappa$. Таким образом, получаем два уравнения:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2m_{0e}}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{\varkappa}{r^2}\right]R=0, \tag{3.259}$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\varphi^2}+\varkappa\mathcal{F}=0. \tag{3.260}$$

Полагая $\mathcal{F}(\vartheta, \varphi) = \theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$, повторим тот же прием разделения переменных, что и в § 3.11, подставляя $\mathcal{F}(\vartheta, \varphi)$ в уравнение (3.260), умножая все члены на $\sin^2\vartheta/\theta\Phi$ и затем вводя постоянную разделения m^2. Тогда (3.260), в свою очередь, распадется на два обык-

новенных дифференциальных уравнения:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\theta}{d\vartheta}\right)+\left(\varkappa-\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\theta=0, \tag{3.261}$$

$$d^2\Phi/d\varphi^2=-m^2\Phi. \tag{3.262}$$

Эти уравнения полностью совпадают с уравнениями (3.232) и (3.233) для жесткого квантового ротатора, задача для которого была решена в предыдущем параграфе. Там были получены как угловая часть волновой функции [см. формулу (3.247)], так и значение параметра разделения $\varkappa$, при котором волновые функции остаются конечными и однозначными при любых значениях ϑ и φ. Было показано, что $\varkappa=l(l+1)$, где l — орбитальное квантовое число ($l=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$), и что $l\geqslant|m|$, где m — магнитное квантовое число ($m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm3,\ \ldots,\ \pm(l-1)$). Таким образом, задача о нахождении угловой части волновой функции $\mathcal{F}(\vartheta,\varphi)$ для электрона в водородоподобных атомах сводится к известной задаче о ЖКР, а $\mathcal{F}(\vartheta,\varphi)$ совпадает с шаровыми функциями $Y_l^m(\vartheta,\varphi)$. Поэтому остается решить лишь уравнение (3.259) для радиальной части волновой функции, подставив в него значение $\varkappa=l(l+1)$:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2m_{0e}}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0. \tag{3.263}$$

Это уравнение после дифференцирования по r можно записать в виде

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[A+\frac{2B}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0, \tag{3.264}$$

где введены следующие обозначения: $A=2m_{0e}E/\hbar^2$, $B=m_{0e}Ze^2/\hbar^2$.

Так как нас интересует состояние связанного с ядром электрона, для которого $E=[(m_{0e}v^2/2)-Ze^2/r]<0$, то и $A<0$.

Введем безразмерный радиус $\rho=2r/r_0$, где $r_0=(-A)^{-1/2}$. В результате умножения на $r_0^2/4$ уравнение (3.264) принимает вид

$$R''+\frac{2}{\rho}R'+\left[\frac{B}{\sqrt{-A}}\frac{1}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{1}{4}\right]R=0, \tag{3.265}$$

где $R'=dR/d\rho$.

Сначала найдем асимптотическое решение уравнения (3.265) при $r\to\infty(\rho\gg1)$. При этом уравнение (3.265) существенно упрощается:

$$R''-R/4=0. \tag{3.266}$$

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$R=C_1\exp(-\rho/2)+C_2\exp(\rho/2). \tag{3.267}$$

Так как волновая функция $\psi_0(r)$ должна быть конечной при всех значениях r, включая $r=\infty$, то коэффициент $C_2=0$, т. е.

$$R(\rho)=C_1\exp(-\rho/2). \tag{3.268}$$

Общее решение уравнения (3.265), пригодное при любых значениях ρ, а не только при $\rho \to \infty$, будем искать в виде произведения асимптотического решения (3.268) на некоторый полином $C(\rho)$, который еще необходимо найти. Таким образом, будем считать, что

$$R(\rho) = C(\rho) \exp(-\rho/2). \tag{3.269}$$

Подставив (3.269) в (3.265), получим

$$C'' + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right) C' + \left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1\right)\frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] C = 0. \tag{3.270}$$

Это уравнение имеет несущественно особую точку $\rho = 0$. Поэтому его решение будем искать в виде полинома [так же, как это было сделано в § 3.11 при решении уравнения (3.235)]:

$$C(\rho) = \rho^l \sum_{\mu=0} b_\mu \rho^\mu = \sum_{\mu=0} b_\mu \rho^{(\mu+l)}. \tag{3.271}$$

Найдем $C'(\rho)$ и $C''(\rho)$:

$$C'(\rho) = \sum_\mu b_\mu (\mu + l)\, \rho^{\mu+l-1}, \tag{3.272}$$

$$C''(\rho) = \sum_\mu b_\mu (\mu + l)(\mu + l - 1)\, \rho^{\mu+l-2}. \tag{3.273}$$

Подставляя выражения (3.272), (3.273) в уравнение (3.270) и группируя члены при $\rho^{\mu+l-1}$ [для этого переобозначим индексы $\mu \to (\mu+1)$], получим

$$\sum_\mu \left\{ b_\mu [(\mu + l + 1)(l + \mu + 2) - l(l+1)] - b_\mu \left[(\mu + l + 1) - \frac{B}{\sqrt{-A}}\right] \right\} \rho^{l+\mu-1} = 0. \tag{3.274}$$

Чтобы этот полином равнялся нулю, необходимо коэффициенты при всех степенях ρ приравнять нулю, т. е. получается рекуррентное соотношение для коэффициентов ряда

$$b_{\mu+1} = b_\mu \frac{(l + \mu + 1) - B/\sqrt{-A}}{(\mu + l + 1)(l + \mu + 2) - l(l+1)}. \tag{3.275}$$

Ряд (3.271) должен содержать любое, но конечное число членов. Только в этом случае волновая функция $R(\rho)$ не будет обращаться в бесконечность при $\rho \to \infty$, поскольку экспоненциальный множитель $\exp(-\rho/2)$ в (3.269) будет убывать быстрее, чем любая, но конечная степень ρ^μ. Для того чтобы ряд (3.271) был полиномом, необходимо и достаточно равенство нулю числителя в (3.275) при некотором значении $\mu = \mu'$. Отсюда

$$B/\sqrt{-A} = l + \mu' + 1. \tag{3.276}$$

Подставляя значения A и B, получим выражение для собственных значений энергии электрона в атоме:

$$E_{\mu'} = -\frac{m_{0e}e^4Z^2}{2\hbar^2}\frac{1}{(\mu'+l+1)^2}, \qquad (3.277)$$

или

$$E_n = -\frac{m_{0e}e^4Z^2}{2\hbar^2 n^2}, \qquad (3.278)$$

где $n=\mu'+l+1$ — целое число, большее нуля ($n=1, 2, 3, \ldots, \infty$).

Действительно, так как $\mu' \geqslant 0$, а l — целое число ($l=0, 1, 2, 3, \ldots, \infty$), то $n \geqslant l$. При этом $l=(n-1-\mu') \leqslant (n-1)$. Число n называется *главным квантовым числом*, а число $\mu' \equiv n_r = (n-l-1)$ — *радиальным квантовым числом*.

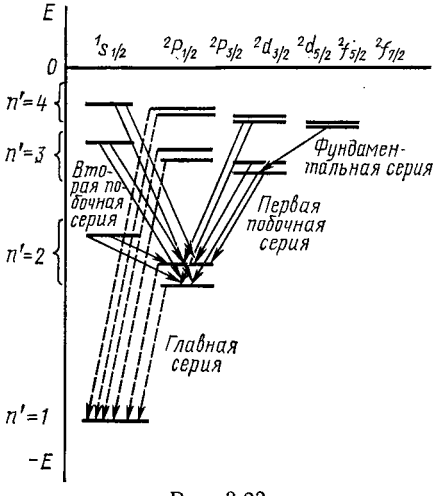


Рис. 3.23

Итак, последовательное решение уравнения Шредингера, без каких-либо дополнительных гипотез о характере движения электрона в атоме, в частности без постулирования избранных круговых или эллиптических орбит, позволяет теоретически получить дискретный энергетический спектр энергий водородоподобного атома, находящийся в согласии с экспериментом (рис. 3.23).

Формула (3.278) впервые была получена Н. Бором из чисто интуитивных соображений, на основе постулата об особых стационарных (квантовых) состояниях, в которых может находиться атом. В квантовой механике она вначале была строго выведена с помощью так называемого *матричного метода* *). Используя *атомные единицы* ($e=1$, $m=1$, $\hbar=1$), которые особенно удобны в случае кулоновского поля, можно записать формулу (3.278) в компактном виде:

$$E_n = -Z^2/2n^2. \qquad (3.279)$$

Нормальный (основной) уровень атома водорода ($Z=1$) соответствует $n=1$:

$$E_1 = -1\ \text{Ry} = -13{,}6\ \text{эВ}, \qquad (3.280)$$

где 1 Ry (один *ридберг*) равен $m_{0e}e^4/2\hbar^2 = 2{,}179 \cdot 10^{-18}$ Дж.

*) Матричный вариант квантовой механики был разработан В. Паули, В. Гайзенбергом, М. Борном и П. Иорданом в 1925 г. Эта теория, не рассматриваемая в настоящей книге, по своим конечным результатам полностью эквивалентна волновой теории Шредингера.

Из формул (3.278) и (3.279) следует, что энергия электрона в атоме водорода определяется только главным квантовым числом, т. е. каждый уровень энергии атома является вырожденным как по магнитному квантовому числу m, так и по орбитальному квантовому числу l (рис. 3.23). Вырождение по m характерно для любого центрально-симметричного распределения потенциала, поскольку в этом случае любое направление в пространстве равноправно. Вырождение по l характерно только для кулоновского потенциала. По этой причине его называют *кулоновским* или *случайным вырождением*. Отклонение формы поля от кулоновской снимает это вырождение. Так как $|m| \leqslant l$, то каждому значению l соответствует $(2l+1)$ различных значений m (с учетом знака). Поэтому кратность вырождения n-го уровня

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1+3+5+\ldots+(2n-1) = n^2. \qquad (3.281)$$

Квантовые состояния, соответствующие различным значениям орбитального квантового числа l, или, как говорят, *спектральные термы* атомов принято обозначать различными буквами латинского алфавита: $l=0$ соответствует s-состоянию, $l=1$ — p-состоянию, $l=2$ — d-состоянию, $l=3$ — f-состоянию, $l=4$ — g-состоянию, $l=5$ — h-состоянию, $l=6$ — i-состоянию и т. д. *)

Как легко показать, учет движения ядра требует введения небольшого поправочного множителя в формуле (3.278). Решение уравнения Шредингера показывает, что массу электрона m_{0e} следует заменить на *приведенную массу*:

$$m_{\text{пр}} = m_{0e}/(1 + m_{0e}/M_{\text{N}}),$$

где M_{N} — масса ядра.

Этим объясняется слабое различие между спектральными термами изотопов одного и того же элемента. Например, тяжелый водород (дейтерий) был открыт на основе анализа спектроскопических данных (Г. Юри, 1932). С помощью точной спектральной аппаратуры удается различать изменение энергии, составляющее тысячные доли от измеряемого значения. Без учета этого поправочного множителя каждый четный энергетический терм однократно ионизованного атома гелия должен был бы точно совпадать с термом атома H; поскольку у He^+ $Z=2$, второй его терм ($n=2$) совпадает с первым термом H, четвертый терм — со вторым термом H и т. д. (см. рис. 6.2). Учет движения ядра приводит к различию этих термов (различие в длинах волн составляет $\sim$0,1 нм).

Рассмотрим теперь вид волновой функции $\psi_0(r, \vartheta, \varphi)$ и функции распределения $w(r, \vartheta, \varphi)$ для атома водорода, т. е. распределение электронных облаков вокруг ядра. Волновые функции, соот-

*) Исторически четыре первых обозначения (s, p, d, f) связаны с названиями спектральных серий в спектрах атомов щелочных металлов (см. § 6.1): s — sharp (резкая), p — prinsipal (главная), d — diffuse (диффузная размытая), f — fundamental (основная или фундаментальная).

ветствующие возможным стационарным функциям распределения электрона в кулоновском поле ядра, имеют вид

$$\psi_0(r) = N_{nl} R(\rho)\,\theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi) =$$
$$= \left[\exp(-\rho_n/2) \sum_{\mu=0}^{\mu'=n-l-1} b_\mu \rho_n^{(\mu+l)}\right] P_l^{|m|}(\vartheta) \exp(\pm i\,|m|\,\varphi), \quad (3.282)$$

где N_{nl} — нормировочная постоянная; $\rho = 2r/r_{0n}$, а $r_{0n} = \sqrt{-1/A} = \sqrt{-\hbar^2/2m_{0e}E_n} = \hbar^2 n/m_{0e}e^2 Z$.

Величина $r_B = \hbar^2/m_{0e}e^2 = 0{,}0529$ нм есть атомная единица длины (*первый боровский радиус*). Таким образом, $r_0 = r_B n/Z$ (в атомных единицах при $n=1$ $r_0 = Z^{-1}$), а $\rho = 2Zr/nr_B$. Выражение для радиальной части волновой функции $R_{nl}(\rho)$, стоящее в квадратных скобках в формуле (3.282), может быть вычислено с помощью рекуррентного соотношения (3.275) или так называемых *полиномов Лагерра* *):

$$R_{nl}(\rho) = \text{const}\,\rho^l \exp(-\rho/2)\, L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad (3.283)$$

где $L_k^s(\rho) = d^s L_k(\rho)/d\rho^s$ — полиномы Лагерра: $L_k(\rho) = \exp(\rho) \times \times d^k(e^{-\rho}\rho^k)\,d\rho^k$ — *производящая функция полиномов Лагерра.*

Постоянный коэффициент в (3.283) определяют из условий нормировки волновой функции:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2\,dr = 1. \quad (3.284)$$

Окончательное общее выражение для R_{nl} имеет вид

$$R_{nl} = \frac{2Z^{3/2}}{n^2 r_B^{3/2}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Zr}{nr_B}\right)^l \exp\left(-\frac{Zr}{nr_B}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{nr_B}\right), \quad (3.285)$$

или

$$R_{nl} = \frac{2}{n^{l+2}(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \left(\frac{2Zr}{r_B}\right)^l \exp\left(-\frac{Zr}{nr_B}\right) \times$$
$$\times F(-n+l+1,\ 2l+2,\ 2Zr/nr_B), \quad (3.286)$$

где F — *вырожденная гипергеометрическая функция.*

На малых расстояниях от ядра

$$R_{nl} \approx \left(\frac{Zr}{r_B}\right)^l \frac{2^{l+1}}{n^{2+l}(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}. \quad (3.287)$$

При больших значениях r/r_B

$$R_{nl} \approx (-1)^{n-l-1} \frac{2^n (Zr/r_B)^{n-1} \exp(-Zr/nr_B)}{n^{l+1}\sqrt{(n+l)!\,(n-l-1)!}}. \quad (3.288)$$

В табл. 3.2 приведены радиальные волновые функции для нескольких квантовых состояний атома водорода ($Z=1$).

*) Подробнее см. [7, с. 149, 743].

Таблица 3.2

n	l	$R_{nl}(r)$	Квантовое состояние
1	0	$\frac{2}{\sqrt{r_B^3}} e^{-r/r_B}$	$1s$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2r_B^3}} \left(1-\frac{r}{2r_B}\right) e^{-r/r_B}$	$2s$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6r_B^3}} \frac{r}{r_B} e^{-r/r_B}$	$2p$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3r_B^3}} \left(1-\frac{2r}{3r_B}+\frac{2r^2}{27r_B^2}\right) e^{-r/3r_B}$	$3s$
3	1	$\frac{8}{27\sqrt{6r_B^3}} \left(1-\frac{r}{6r_B}\right) \frac{r}{r_B} e^{-r/3r_B}$	$3p$
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30r_B^3}} \frac{r^2}{r_B^2} e^{-r/3r_B}$	$3d$
4	0	$\frac{1}{4\sqrt{r_B^3}} \left(1-\frac{r}{r_B}+\frac{r^2}{8r_B^2}-\frac{r^3}{192r_B^3}\right) e^{-r/4r_B}$	$4s$

Вероятность нахождения электрона в шаровом слое толщиной dr и радиусом r выражается соотношением

$$w(r)\,dr = R_{nl}^2 r^2\,dr. \tag{3.289}$$

Графики радиальной составляющей плотности вероятности для различных квантовых состояний атома водорода приведены на рис. 3.24. Пунктиром здесь показан ход функций $R_{nl}^2(r)$.

Квантовая картина „электронного облака" в атоме, представляющая собой систему чередующихся вдоль радиуса максимумов и минимумов плотности лишь с большой натяжкой может быть согласована с представлением о круговых и эллиптических орбитах *). И все же имеется хорошее согласие с характерными размерами боровских орбит. Для сравнения со старой квантовой теорией на рис. 3.24 приведены соответствующие орбиты, вычисленные в предположении, что момент импульса $P_L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$. Большие полуоси этих орбит точно такие же, как и в теории Бора, поскольку они определяются только главным квантовым числом n. Жирной

*) В связи с этим само наименование квантового числа l — «орбитальное» квантовое число — следует понимать как условное, не связанное с каким-либо модельным представлением о характере движения электрона вокруг ядра.

вертикальной линией на каждом графике показано положение среднего значения $\bar{r}$, вычисленного по формуле

$$\bar{r} = \int_0^\infty r^3 R_{nl}^2 dr = (r_B/2Z)[3n^2 - l(l+1)]. \qquad (3.290)$$

Видно, что при $n=1$, $l=0$ (1s-состояние) для атома водорода ($Z=1$) $\bar{r}=1{,}5r_B$, при $n=2$, $l=0$ (2s-состояние) $\bar{r}=6r_B$, при $n=3$, $l=0$ (3s-состояние) $\bar{r}=13{,}5r_B$, при $n=6$, $l=3$ (6f-состояние) $\bar{r}=48r_B \approx 2{,}54$ нм. Таким образом, при передаче электрону, находя-

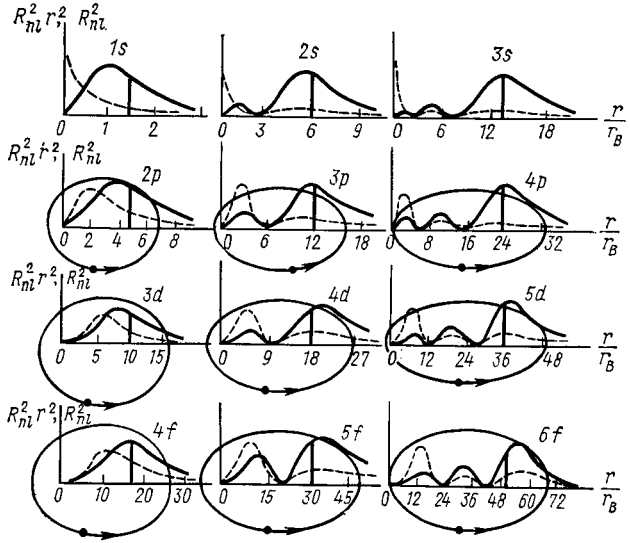


Рис. 3.24

щемуся в атоме водорода в основном 1s-состоянии энергии, близкой к энергии ионизации (например, при переходе $1s \to 6f$), линейные размеры, в которых в основном сосредоточена плотность «электронного облака», увеличиваются примерно в 10^5 раз! Атом водорода становится очень «рыхлым» и необходимо небольшое возбуждение, чтобы из 6f-состояния электрон перешел на уровень, где $n \to \infty$, т. е. в область непрерывного спектра энергий. При этом появляются свободные электрон и протон.

Как видно из рис. 3.24, максимумы функции распределения $w(r)$ для 1s-, 2s-, 3d-, 4f-состояний расположены при значениях r, равных соответственно r_B, $4r_B$, $9r_B$ и $16r_B$. По теории Бора в этих состояниях электрон движется по круговым орбитам с радиусами, равными положению максимумов на кривой $w(r)$.

Это означает, что имеется некоторое соответствие между результатами точной квантовой теории и качественными результатами, которые получались из старой квантовой теории атома водорода

Бора (в теории Бора вместо орбитального квантового числа $l \leqslant n$ фигурировало *азимутальное квантовое число* $n_\varphi = l+1 = 1, 2, 3, \ldots$).

Для представления пространственной картины атома нужно принять во внимание также угловую часть волновой функции $\mathcal{F}(\vartheta, \varphi)$. На основании изложенного вид этой функции совпадает с видом шаровых функций $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ для ЖКР (см. табл. 3.1 и рис. 3.21). Наглядное представление о характере распределения электронной

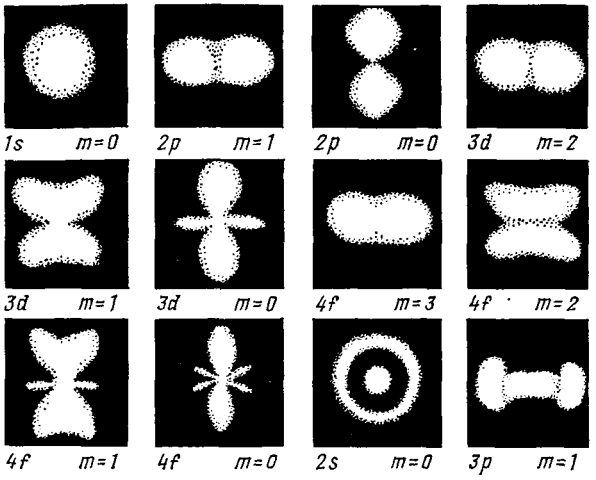


Рис. 3.25

плотности в атоме водорода по r и ϑ дает рис. 3.25, полученный с помощью специальной электромеханической модели. Этот рисунок является моделью электрона, «размазанного» в пространстве в соответствии с требованиями, вытекающими из решения уравнения Шредингера. Так как полная волновая функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ должна включать в себя еще и временно́й множитель $\exp(-iE_n t/\hbar)$, то приведенный рисунок модели электрона надо рассматривать как увеличенное примерно в 10^8 раз изображение вибрационно-ротационного состояния «электронного облака», полученное с помощью продолжительной экспозиции. В s-состоянии ($l = 0$) волновые функции, а следовательно, и функции распределения $w(\mathbf{r})$ не зависят от угловых координат, т. е. являются сферически-симметричными. В p-, d- и f-состояниях и состояниях, соответствующих более высоким значениям квантового числа l, плотность вероятности локализации $w(r)r^2$ существенно зависит от углов ϑ и φ.

§ 3.13. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОНА ПАУЛИ И ДИРАКА

Спиновая «координата». На рис. 3.23 приведен энергетический спектр атома водорода без учета тонкой и сверхтонкой структур. Этот спектр может быть получен из точного решения уравнения

Шредингера для волновой функции $\psi_0(\mathbf{r})$, описывающей состояние движения электрона в пространстве в соответствии с тремя степенями свободы (x, y, z или r, ϑ, φ). При этом волновая функция оказывается зависящей от трех квантовых чисел: n, l и m.

Однако такое рассмотрение состояния электрона в атоме не учитывает наличия у электрона еще одной, внутренней степени свободы — *спина*. Для характеристики этой степени свободы вводят *спиновую «координату»* s, которая выражает проекцию собственного (спинового) момента количества движения $\mathbf{p}_s$ на преимущественное направление, т. е. ориентацию спина по отношению к преимущественному направлению в пространстве. Например, спин электрона в атоме может располагаться определенным образом по отношению к направлению орбитального момента $\mathbf{p}_l$ в данном квантовом состоянии. Спином могут обладать и другие элементарные частицы, а также сложные частицы — ядра атомов, если в их состав входит нечетное число нуклонов. Английское слово spin означает «кружение», «верчение», «штопор». Предположение о том, что волновая функция электрона, определяемая непрерывно изменяющимися пространственными координатами (x, y, z), должна зависеть также от квантовой спиновой переменной s, способной принимать лишь два значения, впервые было высказано В. Паули в 1924 г. Он предположил, что это удвоение состояний электрона в атомах является чисто квантовым эффектом, не имеющим классического аналога, т. е. не поддающимся механическому описанию и исчезающим при $\hbar \to 0$. В 1921 г. А. Комптон впервые выдвинул гипотезу о вращающемся электроне в качестве возможного объяснения естественной единицы магнетизма. Однако эта гипотеза не была им развита.

Независимо от этих высказываний, оставшихся неопубликованными, к идее о наличии у электрона собственного момента количества движения пришли голландские физики Г. Уленбек и С. Гаудсмит. В октябре 1925 г. они опубликовали краткое сообщение, включавшее три основных утверждения: 1) электрон вращается; 2) электрон обладает собственным механическим моментом с составляющей по заданному направлению, равной $\pm \hbar/2$; 3) электрон обладает собственным магнитным моментом, равным магнетону Бора μ_B.

В настоящее время считается, однако, лишенным какого-либо смысла представлять спин элементарной частицы как результат вращения ее вокруг «своей оси». В квантовой механике Паули предложил заменить конкретный образ вращения элементарной частицы в трехмерном пространстве абстрактными математическими символами представления группы вращений.

Согласно Дираку «...главная задача физической науки состоит не в том, чтобы снабжать нас наглядными картинами, а в том, чтобы формулировать законы, управляющие явлениями, и использовать эти законы для открытия новых явлений» *).

*) Дирак П. А. Принципы квантовой механики. М., Физматгиз, 1960, с. 26.

Если частица обладает спином, то ее полная волновая функция Ψ должна определять не только вероятность различных пространственных локализаций частицы, но и вероятность различных возможных ориентаций спина по отношению к какому-то преимущественному направлению в пространстве (если оно существует). Согласно теории Паули для описания «квантовой двузначности» электрона необходима собственная Ψ-функция с двумя независимыми компонентами Ψ_+ и Ψ_-:

$$\Psi(x, y, z, t) = \begin{pmatrix} \Psi_+(x, y, z, t) \\ \Psi_-(x, y, z, t) \end{pmatrix}. \tag{3.291}$$

Если проекция спина электрона в данном состоянии направлена вдоль преимущественного пространственного направления, то $\Psi_+ = 1$, а $\Psi_- = 0$. Когда проекция спина направлена в противоположную сторону, $\Psi_- = 1$, а $\Psi_+ = 0$. В общем случае волновая функция электрона описывается суперпозицией этих двух состояний. Таким образом, наряду с тремя пространственными координатами следует ввести *спиновую «координату»* s, которая может принимать два значения в зависимости от того, куда направлена проекция спина. Поскольку координата s не зависит от пространственных координат, полная волновая функция стационарного состояния электрона может быть представлена в виде произведения волновой функции, зависящей от обычных координат, и волновой функции, зависящей от спиновой «координаты»:

$$\Psi_0(x, y, z, s) = \psi_0(x, y, z)\,\chi(s). \tag{3.292}$$

Динамической переменной, характеризующей спин, является вектор спина $\mathbf{s}$, проекциями которого на декартовы оси являются s_x, s_y и s_z. Величина вектора $|\mathbf{s}|$ определяется собственным моментом количества движения. Вектору $\mathbf{s}$ в квантовой механике соответствует оператор $\hat{\mathbf{s}}$, который действует на волновые функции Ψ_+ и Ψ_-, не затрагивая координат и времени, т. е. только на спиновую «координату» s. Этот оператор преобразует функции Ψ_+ и Ψ_- друг в друга.

Уравнение Дирака. Квантовая теория электрона Паули не учитывает релятивистских эффектов, которые становятся существенными с приближением скорости движения микрочастицы v к скорости света c. В то же время в атомной и ядерной физике, электронной технике часто приходится иметь дело со скоростями, сравнимыми со скоростью света. Для того чтобы квантовая теория движения микрочастиц учитывала *принципы специальной теории относительности*, она должна прежде всего быть инвариантной относительно *преобразований Лоренца*, которые для одномерного движения по оси x имеют вид

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}, \quad y' = y, \; z' = z, \tag{3.293}$$

$$t' = \frac{t - \dfrac{xv}{c^2}}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}. \tag{3.294}$$

Рассмотрим движение свободного электрона (в отсутствие электромагнитного поля), но с учетом внутренних степеней свободы самой частицы. Обычное нереля-

тивистское волновое уравнение Шредингера (3.282) при $U=0$ записывается в виде

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m_{0i}}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right), \tag{3.295}$$

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi, \tag{3.295а}$$

где $\hat{H}$ — квантовый оператор энергии (гамильтониан) частицы.

Видно, что уравнение Шредингера включает в себя первую производную по времени и вторые производные по координатам, т. е. несимметрично включает координаты x, y, z и время t, хотя в теории относительности они играют во многом сходную роль. Поэтому в релятивистское волновое уравнение Дирака координаты и время должны входить одинаковым образом, т. е. оно должно содержать только первые производные по x, y, z и t. Следовательно, гамильтониан $\hat{H}$ должен *быть линейным относительно операторов*

$$\hat{p}_k=i\hbar\frac{\partial}{\partial x_k},$$

где $k=1, 2, 3$ (т. е. $x_1=x$, $x_2=y$, $x_3=z$), и оператора

$$\hat{p}_4=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_4}=-\frac{\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}=\frac{i}{c}E,$$

где $E=i\hbar\partial/\partial t$; $x_4=ict$ $(ct=x_0)$.

Метод «линеаризации» оператора энергии был предложен Дираком. Он состоит в записи гамильтониана частицы в линейной по $\hat{p}_k$ и $\hat{p}_4$ операторной форме:

$$\hat{H}=\hat{\alpha}_1\hat{p}_x+\hat{\alpha}_2\hat{p}_y+\hat{\alpha}_3\hat{p}_z+\hat{\beta} \tag{3.296}$$

с последующим определением неизвестных операторов $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}=\hat{\alpha}_4\hat{p}_4$, не зависящих от p_x, p_y и p_z *). Так как для свободного электрона все точки пространства равноправны, то операторы $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ не зависят также от координат x, y и z. Операторы $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ должны действовать на какие-то внутренние переменные электрона, от которых уравнение Шредингера не зависело. Для их нахождения рассмотрим релятивистское выражение для полной энергии частицы [см. формулу (1.11)]:

$$\varepsilon=\pm c\sqrt{p_x^2+p_y^2+p_z^2+m_{0i}^2c^2}. \tag{3.297}$$

Но это и есть гамильтониан $\hat{H}$ свободно движущегося электрона. Возведем выражение (3.297) в квадрат:

$$\hat{H}^2=c^2\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)+m_{0e}^2c^4. \tag{3.298}$$

Теперь возведем в квадрат выражение (3.296):

$$\hat{H}^2=\hat{\alpha}_1^2\hat{p}_x^2+\hat{\alpha}_2^2\hat{p}_y^2+\hat{\alpha}_3^2\hat{p}_z^2+\hat{\beta}^2+(\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2+\hat{\alpha}_2\hat{\alpha}_1)\,\hat{p}_x\hat{p}_y+(\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_3+\hat{\alpha}_3\hat{\alpha}_1)\,\hat{p}_y\hat{p}_z+$$
$$+(\hat{\alpha}_2\hat{\alpha}_3+\hat{\alpha}_3\hat{\alpha}_2)\,\hat{p}_z\hat{p}_y+(\hat{\alpha}_1\hat{\beta}+\hat{\beta}\hat{\alpha}_1)\,\hat{p}_x+(\hat{\alpha}_2\hat{\beta}+\hat{\beta}\hat{\alpha}_2)\,\hat{p}_y+(\hat{\alpha}_3\hat{\beta}+\hat{\beta}\hat{\alpha}_3)\,\hat{p}_z. \tag{3.299}$$

Это выражение совпадает с (3.298), если выполняются следующие соотношения:

$$\hat{\alpha}_1^2=\hat{\alpha}_2^2=\hat{\alpha}_3^2=c^2, \tag{3.300}$$

$$\hat{\beta}^2=m_{0e}^2c^4, \tag{3.301}$$

$$\alpha_i\hat{\alpha}_k+\hat{\alpha}_k\hat{\alpha}_i=0 \qquad (i\neq k), \tag{3.302}$$

$$\hat{\alpha}_i\hat{\beta}+\hat{\beta}\hat{\alpha}_i=0, \tag{3.303}$$

где $i=1, 2, 3$.

*) Такой *метод линеаризации* эквивалентен символическому извлечению корня из функции Гамильтона $\hat{H}$.

Вместо операторов $\hat{\alpha}$ удобно ввести пропорциональные им операторы $\hat{\sigma}$ и $\hat{\rho}$:

$$\hat{\alpha}_1=c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}_1,\ \hat{\alpha}_2=c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}_2,\ \hat{\alpha}_3=c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}_3,\ \hat{\alpha}_4=\hat{\alpha}_m=\hat{\rho}_3. \tag{3.304}$$

Для того чтобы удовлетворялись соотношения (3.302) и (3.303), операторы $\hat{\rho}_1$ и $\hat{\rho}_3$ должны антикоммутировать друг с другом*) и не зависеть от σ, т. е. коммутировать с $\hat{\sigma}$. Квадрат каждого из операторов $\hat{\rho}$ должен быть равен единице. Тогда гамильтониан (3.296) запишется в виде

$$\hat{H}=(\hat{\alpha}_1\hat{p}_x+\hat{\alpha}_2\hat{p}_y+\hat{\alpha}_3\hat{p}_z)+\alpha_m m_{0e}c^2=c\hat{\rho}_1\,(\hat{\sigma}_1\hat{p}_x+\hat{\sigma}_2\hat{p}_y+\hat{\sigma}_3\hat{p}_z)+\hat{\rho}_3 m_{0e}c^2. \tag{3.305}$$

С помощью введенных операторов релятивистски инвариантное уравнение движения свободной частицы (3.295а) можно теперь записать в линейной форме:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=[c\hat{\rho}_1\,(\hat{\sigma}_1\hat{p}_x+\hat{\sigma}_2\hat{p}_y+\hat{\sigma}_3\hat{p}_z)+\hat{\rho}_3 m_{0e}c^2]\,\Psi. \tag{3.306}$$

Это и есть *уравнение Дирака* для свободного электрона. Его можно записать в более компактном виде:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=c\,[\hat{\rho}_1\,(\hat{\sigma}\hat{\mathrm{p}})+\hat{\rho}_3 m_{0e}c]\,\Psi, \tag{3.307}$$

если ввести векторный оператор

$$\hat{\sigma}=\mathrm{i}\hat{\sigma}_1+\mathrm{j}\hat{\sigma}_2+\mathrm{k}\hat{\sigma}_3. \tag{3.308}$$

При этом волновая функция, являющаяся решением волнового уравнения Дирака (3.307), должна иметь четыре компоненты:

$$\Psi=\begin{pmatrix}\Psi_1\\ \Psi_2\\ \Psi_3\\ \Psi_4\end{pmatrix}. \tag{3.309}$$

В этом случае при подстановке четырехрядных матриц — операторов α_1, α_2, α_3 и $\alpha_4=\alpha_m$ в (3.306) получаются четыре уравнения, содержащие четыре неизвестные волновые функции. Четырехкомпонентная волновая функция (3.309) называется *биспинором Дирака*. С помощью правила умножения матриц уравнение Дирака (3.307) можно записать в виде четырех «зацепляющихся» уравнений для спинорной волновой функции:

$$\left.\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial\Psi_1}{\partial t}&=c\,(\hat{p}_x-i\hat{p}_y)\,\Psi_4+c\hat{p}_z\Psi_3+m_{0e}c^2\Psi_1,\\
i\hbar\frac{\partial\Psi_2}{\partial t}&=c\,(\hat{p}_x+i\hat{p}_y)\,\Psi_3-c\hat{p}_z\Psi_4+m_{0e}c^2\Psi_2,\\
i\hbar\frac{\partial\Psi_3}{\partial t}&=c\,(\hat{p}_x-i\hat{p}_y)\,\Psi_2+c\hat{p}_z\Psi_1-m_{0e}c^2\Psi_3,\\
i\hbar\frac{\partial\Psi_4}{\partial t}&=c\,(\hat{p}_x+i\hat{p}_y)\,\Psi_1-c\hat{p}_z\Psi_2-m_{0e}c^2\Psi_4.
\end{aligned}\right\} \tag{3.310}$$

Можно показать, что в таком виде уравнение Дирака действительно сохраняет свой вид при преобразованиях Лоренца.

Решение уравнения Дирака для свободной частицы. Для свободного электрона волновая функция должна быть плоской волной:

$$\Psi=\Psi_0\,(x,\,y,\,z,\,s)\exp(-\,i\varepsilon t/\hbar), \tag{3.311}$$

---

*) Подробнее см., например, [7, с. 29].

где

$$\Psi_0=\begin{pmatrix}u_1\\u_2\\u_3\\u_4\end{pmatrix}\exp\left(i\mathbf{pr}/\hbar\right), \tag{3.312}$$

u_1, u_2, u_3, u_4 — постоянные компоненты биспинора.

Подставив (3.311) в (3.310), получим уравнения для определения u_i:

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon u_1 &= c\,(p_x-ip_y)\,u_4+cp_zu_3+m_{0e}c^2u_1,\\
\varepsilon u_2 &= c\,(p_x+ip_y)\,u_3-cp_zu_4+m_{0e}c^2u_2,\\
\varepsilon u_3 &= c\,(p_x-ip_y)\,u_2+cp_zu_1-m_{0e}c^2u_3,\\
\varepsilon u_4 &= c\,(p_x+ip_y)\,u_1-cp_zu_2-m_{0e}c^2u_4,
\end{aligned}\right\} \tag{3.313}$$

где оператор $i\hbar\partial/\partial t$ заменен на ε.

Таким образом, получена система четырех алгебраических уравнений, однородная относительно четырех неизвестных постоянных u_i. Решение этой системы найдем, приравнивая нулю ее определитель:

$$\begin{vmatrix}
\varepsilon-m_{0e}c^2 & 0 & -cp_z & -c\,(p_x-ip_y)\\
0 & \varepsilon-m_{0e}c^2 & c\,(p_x+ip_y) & -cp_z\\
cp_z & c\,(p_x-ip_y) & \varepsilon+m_{0e}c^2 & 0\\
c\,(p_x+ip_y) & -cp_z & 0 & \varepsilon+m_{0e}c^2
\end{vmatrix}=0, \tag{3.314}$$

который с учетом (3.308) можно привести к компактному виду:

$$\begin{vmatrix}
\varepsilon-m_{0e}c^2 & -c\hat{\sigma}\,\hat{\mathbf{p}}\\
-c\hat{\sigma}\,\hat{\mathbf{p}} & \varepsilon+m_{0e}c^2
\end{vmatrix}=0. \tag{3.315}$$

Отсюда

$$\varepsilon^2-m_{0e}^2c^4=c^2\,(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})^2. \tag{3.316}$$

Из свойств матриц следует, что $(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})^2=\mathbf{p}^2$. Таким образом, собственные значения энергии уравнения Дирака равны:

$$\varepsilon=\pm\sqrt{m_{0e}^2c^4+c^2p^2}. \tag{3.317}$$

Как видно, для каждого значения импульса $\mathbf{p}$ положительное и отрицательное значения энергии дважды вырождены. Это означает, что в отсутствие внешнего поля энергия электрона не зависит от ориентации его спина, проекция которого на выделенную ось может принимать два значения ($\pm\hbar/2$). Двузначность энергии, как указывалось в § 1.3, связана с тем, что уравнение Дирака описывает не только состояние электрона, но и состояние его античастицы — позитрона.

Магнитный момент электрона. Величину спина и собственного магнитного момента электрона можно определить из уравнения Дирака без каких-либо дополнительных предположений. Для этого обобщим уравнение на случай движения частицы во внешнем электромагнитном поле, описываемом векторным потенциалом $\mathbf{A}$ и скалярным потенциалом U. При этом оператор импульса $\hat{p}_k=-i\hbar\partial/\partial x_k$ нужно заменить на оператор $(\hat{\mathbf{p}}_k-e\hat{\mathbf{A}}_k/c)$, а к оператору $\hat{H}$ прибавить потенциальную энергию $U=eV$. Тогда уравнение Дирака (3.307) примет вид

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left[c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}\left(\hat{\mathbf{p}}-\frac{e}{c}\,\hat{\mathbf{A}}\right)+eV+m_{0e}c^2\hat{\rho}_3\right]\Psi. \tag{3.318}$$

Так как заряд электрона отрицателен, далее вместо e будем писать $-|e|$. Уравнение (3.318) преобразуем следующим образом:

$$\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}-|e|\,V\right)+c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{|e|}{c}\,\hat{\mathbf{A}}\right)+\hat{\rho}_3m_{0e}c^2\right]\Psi=0. \tag{3.319}$$

Воздействуем на обе части этого уравнения оператором:

$$\frac{1}{c^2}\left[-\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}-|e|\,V\right)+c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{|e|}{c}\,\mathbf{A}\right)+\hat{\rho}_3m_{0e}c^2\right].$$

С учетом перестановочных соотношений для операторов *) $\hat{\sigma}$ и $\hat{\rho}$ и принимая во внимание связь между $\overline{\mathscr{E}}$ и $\overline{\mathscr{H}}$, $\mathbf{A}$ и $\mathbf{V}$:

$$\overline{\mathscr{E}} = -\operatorname{grad} V - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t},$$

$$\overline{\mathscr{H}} = \operatorname{rot} \mathbf{A},$$

получим уравнение Дирака вида

$$\left[\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} - |e|V\right)^2 + m_{0e}^2 c^2 + \frac{|e|\hbar}{c}(\hat{\sigma}\overline{\mathscr{H}}) - i\frac{|e|\hbar}{c}\hat{\rho}_1(\hat{\sigma}\overline{\mathscr{E}})\right]\Psi = 0. \tag{3.320}$$

Это уравнение без двух последних членов совпадает с уравнением движения релятивистской динамики, называемым *уравнением Клейна—Гордона—Фока*:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - |e|V\right)^2\Psi = c^2\left(-i\hbar\nabla + \frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)\Psi + m_0^2c^4\Psi, \tag{3.321}$$

которое описывает движение микрочастиц с нулевым значением спина (например, π-мезонов). Можно показать, что при $c \to \infty$ уравнение (3.321) переходит в уравнение Шредингера. За счет разницы в отсчете энергии на m_0c^2 в теории относительности и нерелятивистской физике волновую функцию, являющуюся решением уравнения Клейна—Гордона—Фока, следует записать в виде

$$\Psi(x, t) = \Psi'(x, t)\exp(-im_0c^2t/\hbar). \tag{3.322}$$

Подставляя выражение (3.322) в уравнение (3.321), получим

$$2i\hbar m_0c^2\frac{\partial\Psi'}{\partial t} - \hbar^2\frac{\partial^2\Psi'}{\partial t^2} - 2|e|V\left(m_0c^2\Psi' + i\hbar\frac{\partial\Psi'}{\partial t}\right) + e^2V^2\Psi' = c^2\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)^2\Psi'. \tag{3.323}$$

Разделив обе части уравнения (3.323) на $2m_0c^2$ и перейдя к пределу $c \to \infty$, получим волновое уравнение Шредингера для электрона, находящегося в электромагнитном поле:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi'}{\partial t} = \hat{H}\Psi', \tag{3.324}$$

где

$\hat{H} = \frac{1}{2m_0}\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)^2 - |e|V$ — обычный гамильтониан для частицы при наличии поля.

Решение задачи о движении электрона в атоме водорода с помощью уравнения (3.321) (при потенциальной энергии $|e|V = -e^2/r$) дает следующее выражение для собственных значений энергии:

$$E_{nl} = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1 + \dfrac{\alpha^2Z^2}{\left[\left(n - l - \frac{1}{2}\right) + \left(l + \frac{1}{2}\right)\sqrt{1 - \dfrac{\alpha^2Z^2}{(l+1/2)^2}}\right]^2}}}. \tag{3.325}$$

Здесь $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137{,}02$ — постоянная тонкой структуры; n — главное квантовое число; l — орбитальное квантовое число.

---

*) Подробнее см. [7, с. 27—30].

Разлагая E_{nl} в ряд по степеням малого безразмерного параметра α и ограничиваясь тремя первыми членами, получим

$$E_{nl}=m_{0e}c^2\left[1-\frac{\alpha^2Z^2}{2n^2}+\frac{\alpha^4Z^4}{2n^4}\left(\frac{3}{4}-\frac{n}{l+1/2}\right)+\ldots\right]=$$
$$=m_{0e}c^2-\frac{m_{0e}e^4Z^2}{2\hbar^2n^2}+\frac{m_{0e}e^8Z^4}{2\hbar^4c^2n^4}\left(\frac{3}{4}-\frac{n}{l+1/2}\right)+\ldots \qquad (3.326)$$

От формулы (3.278), полученной из уравнения Шредингера, это выражение отличается наличием первого члена, представляющего собой энергию покоя электрона, и третьего члена, содержащего релятивистскую поправку к обычному шредингеровскому уравнению для энергии в атоме водорода. Следует отметить, что в (3.326) случайное, кулоновское вырождение по l отсутствует за счет возмущения, вызванного зависимостью массы от скорости. Таким образом, учет релятивистской поправки приводит к появлению тонкой структуры спектра — расщеплению энергетических уровней атома *).

Наблюдаемая в опытах тонкая структура энергетического спектра по порядку согласуется с предсказываемой формулой (3.326), однако не совпадает с ней полностью. Это различие связано с тем, что уравнение (3.321) не учитывает спина электрона.

Вернемся теперь к выяснению физического смысла двух последних членов в (3.320), не входивших в уравнение (3.321). Подставим в уравнение Дирака (3.320) волновую функцию Ψ вида (3.311), являющуюся его решением. Выделим из полной энергии ε энергию покоя $m_{0e}c^2$, введя употреблявшееся ранее обозначение $E=\varepsilon-m_{0e}c^2$ для полной энергии E в нерелятивистском понимании. Разделив полученное уравнение на $2m_{0e}$, запишем окончательный результат **):

$$\left[\frac{1}{2m_{0e}}\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)^2-|e|V-(\boldsymbol{\mu}_s\overline{\mathscr{H}})-(\boldsymbol{\mu}_s'\overline{\mathscr{E}})\right]\Psi_0=E\Psi_0+\frac{(E+|e|V)^2}{2m_{0e}c^2}\Psi_0, \qquad (3.327)$$

где введены следующие обозначения:

$$\boldsymbol{\mu}_s=-\frac{|e|\hbar}{2m_{0e}c}\boldsymbol{\sigma}=-\mu_B\boldsymbol{\sigma}, \qquad (3.328)$$

$$\boldsymbol{\mu}_s'=i\hat{\rho}_1\boldsymbol{\sigma}\,\frac{|e|\hbar}{2m_{0e}c}=i\hat{\rho}_1\mu_B\boldsymbol{\sigma}. \qquad (3.329)$$

Вторым членом в правой части уравнения (3.327) в нерелятивистском случае ($v\ll c$) можно пренебречь, так как $E+|e|V\ll m_{0e}c^2$. Тогда оно приобретет вид

$$\left[\frac{1}{2m_{0e}}\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)^2-|e|V-(\boldsymbol{\mu}_s\overline{\mathscr{H}})-(\boldsymbol{\mu}_s'\overline{\mathscr{E}})\right]\Psi_0=E\Psi_0. \qquad (3.330)$$

Это уравнение отличается от уравнения Шредингера (3.324) для частицы в электромагнитном поле наличием двух дополнительных членов. Первый из них определяет энергию взаимодействия собственного магнитного момента электрона $\boldsymbol{\mu}_s$, равного по абсолютной величине магнетону Бора μ_B, с внешним магнитным полем $\overline{\mathscr{H}}$. Этот член впервые был введен Паули в уравнение Шредингера еще до появления теории Дирака. Из уравнения Дирака он получается автоматически, что является важнейшим преимуществом теории Дирака. В еще более точной теории, учиты-

*) Релятивистская поправка к значению энергии электрона в водородоподобном атоме впервые была вычислена А. Зоммерфельдом в 1916 г., который дополнил выводы старой квантовой теории Бора зависимостью массы электрона от скорости при его движении в кулоновском поле ядра, подчиняющемуся условиям квантования Бора—Зоммерфельда: $\oint m_{0e}\dot{r}dr=n_rh$ и $\oint m_{0e}rvd\varphi=n_\varphi h$. В этом случае траекторией электрона в атоме является прецессирующий эллипс (движение по плоской «розетке»).

**) В ходе этих преобразований считалось, что $\partial U/\partial t=0$, т. е. U не зависит от t.

вающей радиационные поправки *) (Ю. Швингер, 1948), показывается, что магнитный момент электрона слегка превышает магнетон Бора:

$$\mu_s = \frac{e\hbar}{2m_{0e}c}\left(1+\frac{1}{2\pi}\frac{e^2}{\hbar c}\right) = \mu_B\left(1+\frac{\alpha}{2\pi}\right). \tag{3.331}$$

По результатам вычислений, проведенных позже,

$$\mu_s = \mu_B\left(1+\frac{\alpha}{2\pi}-0{,}328\frac{\alpha^2}{\pi^2}\right) = 1{,}0011596\mu_B. \tag{3.332}$$

Это значение μ_s хорошо согласуется с результатами экспериментов, выполненных с помощью радиоспектроскопических методов (см. § 6.9).

Спин-орбитальное взаимодействие. Из уравнения Дирака также следует, что в гамильтониане, характеризующем энергию электрона, имеется дополнительный член $\mu'\overline{\mathscr{E}}$, связанный с так называемым спин-орбитальным взаимодействием. Этот член представляет собой энергию взаимодействия движущегося спинового магнитного диполя с электрическим полем. Среднее значение μ_s для покоящегося электрона равно нулю. Для движущегося свободного электрона при условии $m_{0e}c^2 \gg E$ и $m_{0e}c^2 \gg U$ стационарная волновая функция в соответствии с выражениями (3.312) и (3.313) имеет вид спинора:

$$\Psi_0 = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} \exp\left(-i\mathbf{pr}/\hbar\right) = \frac{\hat{\rho}_1\hat{\sigma}\,\hat{\mathbf{p}}}{2m_{0e}c}\psi_0(\mathbf{r}). \tag{3.333}$$

С учетом выражений (3.329) и (3.333) дополнительный дираковский член в гамильтониане уравнения Шредингера приобретает вид

$$(\mu'_s\overline{\mathscr{E}})\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = (\mu'_s\overline{\mathscr{E}})\frac{\hat{\rho}_1\hat{\sigma}\,\hat{\mathbf{p}}}{2m_{0e}c} = \frac{i\,|e|\,\hbar}{4m_{0e}^2c^2}(\hat{\sigma}\,\overline{\mathscr{E}})(\hat{\sigma}\,\hat{\mathbf{p}}). \tag{3.334}$$

Используя равенство

$$(\hat{\sigma}\overline{\mathscr{E}})(\hat{\sigma}\,\hat{\mathbf{p}}) = \overline{\mathscr{E}}\mathbf{p} + i\hat{\sigma}[\overline{\mathscr{E}}\mathbf{p}], \tag{3.335}$$

приведем правую часть уравнения (3.334) к виду

$$-\frac{|e|\,\hbar}{4im_{0e}^2c^2}\overline{\mathscr{E}}\mathbf{p} - \frac{|e|\,\hbar}{4m_{0e}^2c^2}\hat{\sigma}[\overline{\mathscr{E}}\mathbf{p}]. \tag{3.336}$$

Здесь первый член представляет собой не зависящую от спина релятивистскую поправку к энергии частицы, движущейся в электрическом поле. Второй член характеризует *спин-орбитальное взаимодействие*. Отметим, что это взаимодействие можно рассматривать так же, как энергию спинового магнитного момента $\mu_B\sigma$ в *эффективном магнитном поле* $\overline{\mathscr{H}}_{эфф}$, создаваемом движущимся электрическим зарядом **):

$$\overline{\mathscr{H}}_{эфф} = \frac{1}{m_{0e}c}[\overline{\mathscr{E}}\,\mathbf{p}] = \frac{1}{c}[\overline{\mathscr{E}}\mathbf{v}], \tag{3.337}$$

причем эта энергия, как и должно быть, автоматически уменьшена вдвое (поправка Томаса). Старая квантовая теория не могла объяснить причину существования данной поправки. Следовательно, из уравнения Дирака вытекает, что гиромагнитное отношение (g-фактор) для собственных моментов электрона вдвое превышает ту же величину для обычного (орбитального) движения.

---

*) Эти поправки обусловлены взаимодействием электрона с электромагнитным вакуумом (испускание и поглощение виртуальных фотонов и поляризация вакуума, т. е. возникновение виртуальных пар электрон—позитрон).

**) В старой боровской теории орбитальному движению электрона в атоме приписывается магнитный момент $\mu_{n\varphi} = \mu_B n_\varphi$, равный моменту некоторого «контура с током», т. е. магнитному моменту «орбиты», по которой движется электрон.

Рассмотрим электростатическое центрально-симметричное поле:

$$\overline{\mathcal{E}} = -\frac{\mathbf{r}}{r}\frac{dV}{dr}. \tag{3.338}$$

В этом случае оператор спин-орбитального взаимодействия

$$\hat{H}_{sl} = \frac{|e|\hbar}{4m_{0e}^2c^2r}\hat{\sigma}[\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}]\frac{dV}{dr} = \frac{\hbar^2}{2m_{0e}c^2r}\frac{dV}{dr}\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}, \tag{3.339}$$

где $\hat{\mathbf{l}} = [\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}]$ — *оператор орбитального момента электрона;* $\hat{\mathbf{s}} = \hbar\hat{\sigma}/2$ — *оператор спинового момента.*

Выражение (3.339) может быть использовано для вычисления соответствующей поправки к энергетическим уровням атома водорода. При этом кулоновская потенциальная энергия $U(r) = -e^2/r$, поэтому выражение (3.339) принимает вид

$$\hat{H}_{sl} = \frac{\hbar^2e^2}{2m_{0e}^2c^2r^3}\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}. \tag{3.340}$$

Таким образом, из уравнения Дирака следует, что энергия электрона в атоме водорода зависит не только от главного квантового числа n, как предсказывалось уравнением Шредингера, и не только от n и l, как вытекало из уравнения Клейна—Гордона—Фока, но и от взаимной ориентации спина $\mathbf{s}$ по отношению к орбитальному моменту $\mathbf{l}$. На основании (3.340) энергия электрона зависит от того, параллельно или антипараллельно ориентированы спин и орбитальный момент, поскольку в это выражение входит скалярное произведение $\mathbf{ls}$ (при параллельной ориентации $\cos(\widehat{\mathbf{ls}}) = 1$, при антипараллельной ориентации $\cos(\widehat{\mathbf{ls}}) = -1$). Следовательно, все уровни водородоподобных атомов с $l > 0$ должны быть дублетными (см. § 6.1). Эксперимент полностью подтверждает эти выводы теории. Вычисление энергии электрона в атоме водорода дает:

$$E_{nj} = \frac{m_{0e}c^2}{\sqrt{1+\dfrac{\alpha^2Z^2}{\left[n-j-\dfrac{1}{2}+\left(j+\dfrac{1}{2}\right)\sqrt{1-\dfrac{\alpha^2Z^2}{(j+1/2)^2}}\right]^2}}} \approx$$

$$\approx m_{0e}c^2 - \frac{Z^2m_{0e}e^4}{2\hbar^2n^2} + \frac{Z^4m_{0e}e^8}{2\hbar^4c^2n^3}\left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2}\right) + \ldots, \tag{3.341}$$

где j — *внутреннее квантовое число*, определяющее (в единицах $\hbar$) величину полного момента количества движения атома (без учета спина ядра *)). Полный момент электрона складывается из собственного момента электрона (спина) $\mathbf{p}_s$ и его орбитального момента $\mathbf{p}_l$. С помощью «векторной модели» атома можно записать:

$$\mathbf{p}_j = \mathbf{p}_l + \mathbf{p}_s, \tag{3.342}$$

*) С учетом спина ядра (если он не равен нулю) возникает спин-спиновое взаимодействие между ядром и электроном, приводящее к сверхтонкой структуре атомных спектров (см. § 6.9).

или

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}. \qquad (3.343)$$

Следовательно, при заданных l и s внутреннее квантовое число j может принимать значения: $j = l + s$, $l + s - 1$, ..., $|l - s|$. При $l = 0$ число j имеет лишь одно значение: $j = 1/2$. При $l \neq 0$ полный момент электрона $j = l \pm 1/2$.

Для многоэлектронного атома в соответствии с правилами векторной модели полный момент атома (в единицах $\hbar$)

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \qquad (3.344)$$

где $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{l}_i$ — суммарный орбитальный момент всех электронов; $\mathbf{S} = \sum_{i=1} \mathbf{s}_i$ — суммарный спин (N — число электронов в атоме) *).

Таким образом, уровни энергии атома зависят не только от n, но и от j, т. е. случайное (кулоновское) вырождение уровней снимается спин-орбитальным взаимодействием. Тонкая структура атомного спектра, рассчитанная с помощью формулы (3.341), хорошо согласуется со спектроскопическими измерениями (рис. 3.26).

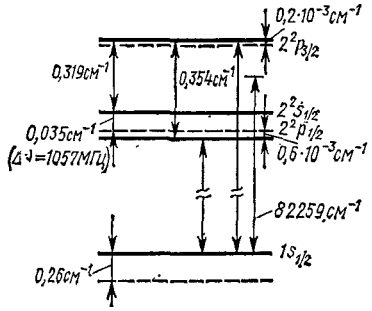


Рис. 3.26

Однако вырождение снимается не полностью, уровни с одинаковыми значениями квантовых чисел n и j, но различными значениями $l = j \pm 1/2$ по теории Дирака оказываются двукратно взаимно вырожденными **). С учетом спин-орбитального взаимодействия уровни атома водорода обозначают следующими символами: $1s_{1/2}$, ($2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$), $2p_{3/2}$, ($3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$), ($3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$), $3d_{5/2}$ и т. д. В скобках указаны символы, соответствующие вырожденным состояниям. Как видно из выражения (3.341), энергии состояний $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ атома водорода должны точно совпадать. Невырожденными являются лишь те уровни (например, $2^2p_{3/2}$), для которых число j принимает наибольшее значение при заданном квантовом числе n (см. рис. 3.26).

§ 3.14. ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ СОСТОЯНИЙ

В предыдущих параграфах были рассмотрены возможные стационарные состояния микрочастицы в различных силовых полях. В случае финитового движения связанной частицы значения ее

*) Такое правило сложения моментов имеет место только в случае так называемой нормальной или LS-связи (подробнее см. § 6.2 и 6.3).

**) Это вырождение на самом деле снимается за счет взаимодействия электрона с вакуумом электромагнитного поля, т. е. за счет радиационных поправок (лэмбовский сдвиг), которые не учитываются при одноэлектронном подходе. Штрихами на рис. 3.26 показано положение уровней без учета лэмбовского сдвига.

энергии в различных потенциальных ямах оказываются квантованными. В основном, невозбужденном состоянии ($n=1$) квантовая система может находиться бесконечно долго—до тех пор, пока к ней не подведена энергия $\Delta E = E_n - E_1$, достаточная для перевода системы на первый ($n=2$) или более высоколежащие возбужденные уровни. Время жизни τ в возбужденном состоянии конечно, так как любая система стремится после окончания воздействия возбуждающей силы вернуться в состояние с минимальной энергией. Избыток энергии при переходе с верхнего уровня E_n на нижний уровень E_1 выделяется в виде порции электромагнитной энергии $\hbar\omega_{n1} = E_n - E_1$.

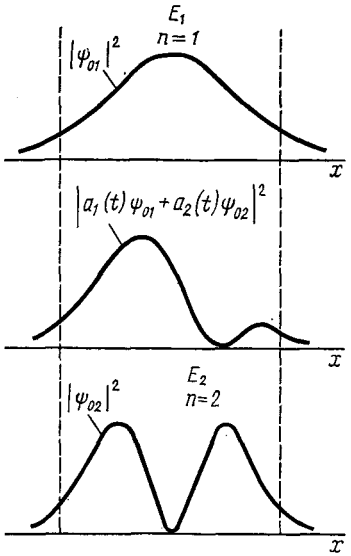


Рис. 3.27

Квантовая механика позволяет описывать не только нормальные и возбужденные стационарные состояния микросистем, но также их *переходные* (*смешанные*, или *суперпонированные*) *состояния*, возникающие *в процессе* перехода частицы из одного стационарного состояния в другое (рис. 3.27). Знание волновых функций таких состояний позволяет вычислять вероятности перехода частиц с одного дискретного уровня на другой или с определенного дискретного уровня в состояние непрерывного спектра. Очевидно, переходы с увеличением энергии системы (поглощение) могут быть только *вынужденными* (*индуцированными*), в то время как обратные переходы могут быть как вынужденными (*индуцированное* или *стимулированное испускание*), так и самопроизвольными (*спонтанное испускание*) *).

В смешанном состоянии в процессе перехода частицы между определенными дискретными уровнями волновая функция представляет собой суперпозицию собственных волновых функций стационарных состояний:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t)\,\psi_0(\mathbf{r})\exp(-i\varepsilon t/\hbar), \qquad (3.345)$$

где $a_n(t)$—зависящие от времени коэффициенты разложения смешанной волновой функции по собственным волновым функциям квантовой микросистемы **).

*) На самом деле никаких самопроизвольных переходов в квантовой системе (как и в любой классической системе) быть не может. Спонтанные переходы также являются в определенном смысле «вынужденными», так как они происходят под воздействием нулевых колебаний электромагнитного поля (см. § 3.10 и 4.2).

**) Аналогично в классической механике выражается сложное состояние колебаний струны длиной L, способной колебаться на собственной частоте ω_0

В случае переходов между уровнями непрерывного спектра

$$\Psi(r,\ t)=\int\limits_{\varepsilon_0}^{\infty} a(\varepsilon,\ t)\,\psi_0(\varepsilon,\ t)\exp(-i\varepsilon t)/\hbar)\,d\varepsilon. \qquad (3.346)$$

Выражения (3.345) и (3.346) являются математической формулировкой *принципа суперпозиции состояний* в квантовой механике. Находясь в суперпонированном состоянии, частица не обладает определенным значением энергии. Такие состояния встречались при рассмотрении движения волновых пакетов волн де Бройля [см. выражения (3.9)—(3.11)]. Наличие нескольких не равных нулю коэффициентов $a_n(t)$ или $a(\varepsilon,\ t)$ в этих выражениях, так же как и в формулах (3.345) и (3.346), означает реальное отсутствие однозначно определенной энергии в смешанном состоянии, а не незнание «истинного значения энергии». Если с помощью какого-либо устройства произвести измерение энергии квантовой частицы, находящейся в смешанном состоянии, то сам процесс измерения ликвидирует суперпозицию: частица перейдет под воздействием возмущения в одно из стационарных состояний. Вероятность обнаружения частицы в состоянии с энергией E_n или в интервале энергий от ε до $\varepsilon+d\varepsilon$, т. е. функция распределения частицы по энергиям, определяется квадратами модулей коэффициентов суперпозиции, соответствующих этим состояниям:

$$W(E_n,\ t)=a_n(t)\,a_n^*(t)=|a_n(t)|^2, \qquad (3.347)$$

или

$$W(\varepsilon,\ \varepsilon+d\varepsilon,\ t)=a(\varepsilon,\ t)\,a^*(\varepsilon,\ t)\,d\varepsilon. \qquad (3.348)$$

Очевидно, вероятность перехода в какое-либо из всех имеющихся энергетических состояний должна равняться единице. Поэтому для дискретного спектра

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n(t)\,a_n^*(t)=1, \qquad (3.349)$$

для непрерывного спектра

$$\int\limits_{\varepsilon_0}^{\infty} a(\varepsilon,\ t)\,a^*(\varepsilon,\ t)\,d\varepsilon=1, \qquad (3.350)$$

(основной тон) и обертонах $2\omega_0$, $3\omega_0$, ..., $n\omega_0$:

$$S(x,\ t)=\sum_{n=1}^{\infty} s_{0n}(t)\sin(2\pi nx/\lambda_0)\exp(-i\omega_0 nt),$$

где $s_{0n}(t)$ — амплитуды колебаний, характеризующие вклад в сложное, суперпонированное состояние отдельных монохроматических гармоник. Таким образом, в промежуточных состояниях струна колеблется сразу на нескольких частотах, но с различными амплитудами. При этом амплитуда одних типов колебаний уменьшается, а других возрастает. Например, вначале струна может звучать на частоте, в два раза большей ее основного тона, а через некоторое время она станет звучать на основной частоте ω_0, которой соответствует самая длинная волна $\lambda_0=2L$.

а для смешанного спектра

$$\sum_{n=1}^{\infty} |a_n(t)|^2 + \int_{\varepsilon_0}^{\infty} |a(\varepsilon, t)|^2 d\varepsilon = 1. \qquad (3.351)$$

Эти соотношения фактически являются условиями нормировки волновой функции, описывающей суперпонированное состояние.

Рассмотрим состояние, представляющее собой суперпозицию двух квантовых состояний с энергиями ε_j и ε_k. При этом волновая функция имеет вид

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = a_j(t)\,\psi_{0j}(\mathbf{r})\,e^{-\frac{i\varepsilon_j t}{\hbar}} + a_k(t)\,\psi_{0k}(\mathbf{r})\,e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}}. \qquad (3.352)$$

Для этого состояния функцию распределения получают из выражения (3.352) умножением его на комплексно сопряженную величину:

$$W(\mathbf{r}, t) = \Psi\Psi^* = \left[a_j(t)\,\psi_{0j}e^{-\frac{i\varepsilon_j t}{\hbar}} + a_k(t)\,\psi_{0k}e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}}\right] \times$$
$$\times \left[a_j^*(t)\,\psi_{0j}^* e^{\frac{i\varepsilon_j t}{\hbar}} + a_k^*(t)\,\psi_{0k}^* e^{\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}}\right] = a_j a_j^* \psi_{0j}\psi_{0j}^* + a_k a_k^* \psi_{0k}\psi_{0k}^* +$$
$$+ a_j a_k^* \psi_{0j}\psi_{0k}^* e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_j - \varepsilon_k)t} + a_j^* a_k \psi_{0j}^* \psi_{0k} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_j - \varepsilon_k)t}. \qquad (3.353)$$

Два первых слагаемых в формуле (3.353) не зависят от времени. Они характеризуют вероятность обнаружения частицы либо в состоянии j, либо в состоянии k. Все зависит от начальных условий. Если, например, в момент времени $t = 0$ система находилась в состоянии j, то $a_j(0) = 1$, а $a_k(0) = 0$. Затем эти коэффициенты изменяются во времени по определенному закону, так что в некоторый момент времени $t = t_1$ $a_j(t_1) = 0$, а $a_k(t_1) = 1$ (рис. 3.28, *а*). Функция распределения (3.353) содержит также два слагаемых, периодически осциллирующих с угловой частотой

$$\omega_{jk} = (\varepsilon_j - \varepsilon_k)/\hbar, \qquad (3.354)$$

равной разности частот колебаний волновых функций $\Psi(t)$ двух стационарных состояний (рис. 3.28, *б*).

Если рассматривается нерелятивистское движение ($v \ll c$), то $\varepsilon_j \approx m_{0i}c^2 + E_j$, а $\varepsilon_k \approx m_{0i}c^2 + E_k$. При этом частоты колебаний определяются формулой

$$\omega_{jk} = (E_j - E_k)/\hbar = \omega_j - \omega_k. \qquad (3.354а)$$

Отметим, что частоты, излучаемые атомом, формально можно рассматривать как частоты квантовых биений между двумя собственными типами колебаний (модами) осциллирующего «электронного облака». С этой точки зрения все излучаемые атомами спектральные линии представляют собой характерные частоты межмодовых биений его собственных волновых функций.

В классической электродинамике мгновенная интенсивность излучения (мгновенная мощность) электрического диполя определяется формулой

$$I(t) = 2|\ddot{\mathbf{d}}|^2/3c^3 = 2e_i^2|\ddot{\mathbf{r}}|^2/3c^3, \qquad (3.355)$$

где $\mathbf{d}(t) = e_i\mathbf{r}(t)$ — *электрический дипольный момент* колеблющейся частицы с зарядом e_i [в случае системы из j одинаковых колеблющихся «точечных» зарядов $\mathbf{d}(t) = \sum_j e_i\mathbf{r}_j(t)$].

Если $\mathbf{d}(t)$ изменяется по гармоническому закону $\mathbf{d}(t) = \mathbf{d}_0\cos\omega t$, то средняя за период интенсивность излучения (средняя мощность излучения)

$$\langle I\rangle = \omega^4 d_0^2/3c^3, \qquad (3.356)$$

поскольку $\langle\cos^2\omega t\rangle = 1/2$.

В атоме электрон не может находиться в определенной точке пространства. Его функция распределения $W_j(\mathbf{r}, t)$ образует отрицательно заряженное «электронное облако», осциллирующее относительно положительного малоподвижного ядра. Совместив начало координат с ядром атома, можно записать квантовомеханический аналог электрического дипольного момента атома:

$$\mathbf{d}_j(t) = e\int\mathbf{r}\Psi_j(\mathbf{r}, t)\,\Psi_j^*(\mathbf{r}, t)\,d^3r. \qquad (3.357)$$

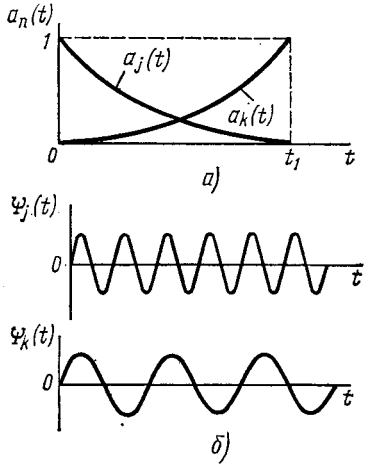


Рис. 3.28

Это выражение представляет собой усреднение электрического дипольного момента атома по квантовому состоянию электрона, описываемому волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$.

Так как в чистом (стационарном) состоянии с определенной энергией волновая функция $\Psi_j(\mathbf{r}, t) = \psi_{0j}\times$ $\times\exp(-i\varepsilon_j t/\hbar)$, то электрический момент диполя согласно (3.357) не будет зависеть от времени, а следовательно, в соответствии с (3.355) атом в таком состоянии не будет излучать. Этот вывод находится в полном соответствии с законами электродинамики и не связан с дополнительными постулатами боровской теории о некоторых избранных «стационарных» орбитах, двигаясь по которым, электрон не излучает (*второй постулат Бора*). Таким образом, квантовая механика легко разрешает парадокс о движущихся с ускорением, но не излучающих электронах.

Теперь вычислим электрический дипольный момент электрона, находящегося в суперпонированном состоянии, описываемом волно-

вой функцией (3.352) и функцией распределения (3.353):

$$\mathbf{d}(t) = a_j a_j^* e \int \mathbf{r}\psi_{0j}(\mathbf{r})\,\psi_{0j}^*(\mathbf{r})\,d^3r + a_k a_k^* e \int \mathbf{r}\psi_{0k}(\mathbf{r})\,\psi_{0k}^*(\mathbf{r})\,d^3r + a_j a_k^* e \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_k)t\right]\int \mathbf{r}\psi_{0j}(\mathbf{r})\,\psi_{0k}^*(\mathbf{r})\,d^3r + a_j^* a_k e \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_j - E_k)t\right]\int \mathbf{r}\psi_{0j}^*(\mathbf{r})\,\psi_{0k}(\mathbf{r})\,d^3r. \quad (3.358)$$

Это выражение можно записать в более компактном виде:

$$\mathbf{d}(t) = a_j a_j^* \mathbf{d}_{jj} + a_k a_k^* \mathbf{d}_{kk} + a_j a_k^* \mathbf{d}_{jk} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_k)t\right] + a_j^* a_k \mathbf{d}_{kj} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_j - E_k)t\right], \quad (3.359)$$

где введено обозначение

$$\mathbf{d}_{jk} = e\int \mathbf{r}\psi_{0j}(\mathbf{r})\,\psi_{0k}^*(\mathbf{r})\,d^3\mathbf{r}. \quad (3.360)$$

Проекции амплитуды дипольного электрического момента на декартовы оси x, y, z равны:

$$d_x \equiv X_{jk} = e\int x\psi_{0j}(\mathbf{r})\,\psi_{0k}^*(\mathbf{r})\,d^3r, \quad (3.361)$$

$$d_y \equiv Y_{jk} = e\int y\psi_{0j}(\mathbf{r})\,\psi_{0k}^*(\mathbf{r})\,d^3r, \quad (3.361а)$$

$$d_z \equiv Z_{jk} = e\int z\psi_{0j}(\mathbf{r})\,\psi_{0k}^*(\mathbf{r})\,d^3r, \quad (3.361б)$$

где $x = r\sin\vartheta\cos\varphi$, $y = r\sin\vartheta\sin\varphi$, $z = r\cos\vartheta$ (см. рис. 3.20).

Все эти интегралы представляют собой так называемые *матричные элементы электрического дипольного момента* $e\mathbf{r}$ (усреднение проекций дипольного момента электрона $d_x = ex$, $d_y = ey$ и $d_z = ez$ по набору различных квантовых состояний ψ_{0j} и ψ_{0k}).

Как видно из (3.359), электрический дипольный момент атома, находящегося в смешанном состоянии, содержит члены, изменяющиеся с частотой $\omega_{jk} = E_j - E_k$, т. е. как раз с той частотой, которая постулировалась в теории Бора (*правило частот Бора*) в предположении, что электрон излучает энергию $\hbar\omega_{jk} = E_j - E_k$ не при движении по орбите, а «перескакивая» с одной орбиты на другую. Выводы квантовой механики не только не требуют, как это было в старой квантовой теории, «отмены» законов электродинамики, но полностью согласуются со всеми ее положениями.

Кроме правила для возможных частот, из выражений (3.358) и (3.359) можно получить так называемые *правила отбора*, определяющие *интенсивность излучения* на данной частоте ω_{jk}, а также сведения о поляризации излучения *). Как следует из классической

*) В теории Бора правила отбора могли быть получены лишь с помощью предельного перехода к квазинепрерывному спектру, т. е. к очень большим квантовым числам n, когда можно пользоваться принципом соответствия. В области $n \gg 1$ изменение главного квантового числа n можно положить равным измене-

формулы (3.356), интенсивность излучения I пропорциональна квадрату электрического момента диполя и четвертой степени частоты. Если момент диполя равен нулю, то излучение отсутствует.

Величина электрического дипольного момента зависит от характера симметрии (четности) волновой функции начального и конечного состояний. Если рассмотреть, например, суперпозицию волновых функций двух различных s-состояний в атоме водорода, то интеграл (3.360) окажется равным нулю. Действительно, для всех s-состояний волновые функции являются сферически симметричными, т. е. четными функциями координат; поэтому подынтегральные функции $\mathbf{r}\psi_{0s_1}(\mathbf{r})\,\psi_{0s_2}(\mathbf{r})$, а также $\mathbf{r}\psi_{0s_1}(\mathbf{r})\,\psi^*_{0s_1}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{r}\psi_{0s_2}(\mathbf{r})\times$ $\times\psi^*_{0s_2}(\mathbf{r})$ в выражении (3.360) будут нечетными. При интегрировании по всему пространству такая функция даст нуль, так как для каждого слагаемого под интегралом с координатой $+r$ найдется точно такое же слагаемое, но с обратным знаком, соответствующее координате $-r$. Все эти члены под интегралом попарно уничтожаются. Таким образом, несмотря на периодические изменения во времени функции распределения $W(\mathbf{r}, t)$ при суперпозиции квантовых состояний с одинаковой четностью ($\Delta l = 0$), электрические моменты диполей оказываются равными нулю, а следовательно, переходы между указанными состояниями в дипольном приближении запрещены. Запрещены в этом приближении также переходы, при которых $\Delta l = +2$ (т. е. переходы между s- и d-состояниями). В отличие от этого при суперпозиции s- и p-состояний ($\Delta l = \pm 1$) моменты диполей $\mathbf{d}_{sp}$ между данными состояниями отличны от нуля. Излучение при таких переходах возможно, так же как и при любых переходах с $\Delta l = \pm 1$, например между p- и d-состояниями.

Проведем элементарные расчеты электрических дипольных моментов атома водорода с использованием собственных волновых функций.

В состоянии с квантовыми числами n, l и m волновая функция электрона в атоме водорода определяется формулой (3.282):

$$\psi_0(\mathbf{r}) = R\Theta\Phi = R_n^l(r)\,P_l^m(\cos\vartheta)\exp(im\varphi), \qquad (3.362)$$

где $R_n^l(r)$ — полиномы Лагерра; $P_l^m(\cos\vartheta)$ — полиномы Лежандра.

Рассмотрим суперпозицию этого состояния с другим состоянием, в котором квантовые числа принимают значения n', l' и m', и вычислим проекцию электрического дипольного момента атома на некоторое физически выделенное направление в пространстве (на-

---

нию номера Δn обертона частоты орбитального движения. При этом конечные разности $\Delta(E/\hbar)$ практически совпадают с производными $d/dn\,[E(n)/\hbar]\,\Delta n$, т. е. спектральные закономерности, выражаемые постулатом частот Бора и уравнениями электродинамики, совпадают. В области малых n (большие частоты перехода) совпадения между этими теориями нет, но имеется некоторое соответствие, состоящее в том, что в классической теории частоты колебаний $\omega_r = \omega_\varphi = \omega_0 = \partial H/\partial J_j = \dfrac{d}{dn}\left(\dfrac{E}{\hbar}\right)$, где $J_j = \oint p_j\,dq_j$, а в квантовой теории $\omega_{n_1,\,n_2} = (E_1 - E_2)/\hbar = \Delta(E/\hbar)$.

пример, на ось z)*). В результате подстановки (3.362) в (3.361) при учете, что $z=r\cos\vartheta$, а $d^3r=r^2\,d\Omega\,dr=r^2\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\,dr$, имеем

$$d_z=e\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} r^3\cos\vartheta\sin\vartheta R_{nl}R_{n'l'}P_l^m P_{l'}^{m'}\exp[i(m-m')\varphi]dr\,d\vartheta\,d\varphi. \quad (3.363)$$

Видно, что при $\Delta m=(m-m')\neq 0$ этот интеграл равен нулю. Действительно, сомножители $R_{nl}(r)$ и $P_l^m(\cos\vartheta)$ являются действительными, а сомножитель $\exp[i(m-m')\varphi]$ — периодической функцией φ, которая при интегрировании в интервале от 0 до 2π даст нуль. Интеграл будет отличен от нуля, если подынтегральная функция не зависит от φ, что возможно лишь при $(m-m')=\Delta m=0$. Значит, переходы между состояниями, при которых $\Delta m=0$, являются разрешенными.

Для проекции электрического дипольного момента на ось x с учетом, что $x=r\sin\vartheta\cos\varphi=r\sin\vartheta[(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi})/2]$, получим

$$d_x=\frac{e}{2}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} r^3\sin^2\vartheta R_{n,\,l}R_{n'l'}P_l^m P_{l'}^{m'}\times$$
$$\times[e^{i(m-m'+1)\varphi}+e^{i(m-m'-1)\varphi}]\,dr\,d\vartheta\,d\varphi. \quad (3.364)$$

Для d_y с учетом, что $y=r\sin\vartheta\sin\varphi=r\sin\vartheta[(e^{i\varphi}-e^{-i\varphi})/2i]$, имеем

$$d_y=-i\frac{e}{2}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} r^3\sin^2\vartheta R_{nl}R_{n'l'}P_l^m P_{l'}^{m'}\times$$
$$\times[e^{i(m-m'+1)\varphi}-e^{i(m-m'-1)\varphi}]\,dr\,d\vartheta\,d\varphi. \quad (3.365)$$

Интегралы (3.364) и (3.365) отличны от нуля при $m-m'=\mp 1$, т. е. при $\Delta m=\pm 1$. Итак, правило отбора для магнитного квантового числа m, характеризующего проекцию орбитального момента количества движения на выделенное направление, состоит в том, что излучение возможно лишь при переходах между такими квантовыми состояниями, для которых

$$\Delta m=0,\ \pm 1. \quad (3.366)$$

Излучение, соответствующее $d_z\neq 0$, т. е. условию $\Delta m=0$, называется *π-компонентой* ($d_x=d_y=0$). Условию $\Delta m=\pm 1$ соответствуют *σ±-компоненты* ($d_x=d_y\neq 0$), отличающиеся своей *поляризацией*. π-компонента обусловлена z-й составляющей электрического момента диполя $\mathbf{d}$, направленной вдоль магнитного поля $\mathcal{H}$. Это соответствует линейно поляризованному излучению с диаграммой направленности, показанной на рис. 3.29. Таким образом, интенсивность излучения с π-поляризацией максимальна в направлении,

*) Только при наличии физически реализованного направления (например, бесконечно слабого магнитного поля) снимается вырождение по магнитному квантовому числу m.

перпендикулярном $\mathcal{H}$, и равна нулю вдоль $\mathcal{H}$. Проекции электрических моментов электрических диполей d_x и d_y, перпендикулярные друг другу и имеющие одинаковые частоты колебаний, складываясь, дают $\sigma^{\pm}$-поляризации излучения с вращением вектора $\bar{\mathcal{E}}$ вокруг направления $\mathcal{H}$ либо по правому (σ^-), либо по левому (σ^+) кругу в зависимости от относительного сдвига фаз колебаний по осям x и y. Как видно из выражений (3.364) и (3.365), d_x и d_y отличаются множителем i. Следовательно, колебания проекций момента диполя по осям x и y отличаются по фазе на $\pi/2$ (при $\Delta m = -1$) или на $-\pi/2$ (при $\Delta m = +1$).

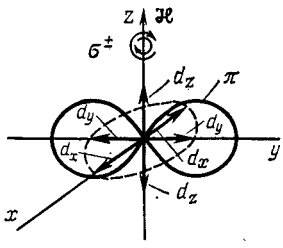


Рис. 3.29

Рассмотрим теперь, как можно получить правило отбора для орбитального квантового числа l. Положим в выражении (3.363) $m = m'$. Тогда

$$d_z = e\int_0^{\infty}\int_0^{\pi} r^3 \cos\vartheta \sin\vartheta R_{n,\,l} R_{n'l'} P_l^m P_{l'}^m \, dr\, d\vartheta. \tag{3.367}$$

Возьмем лишь интеграл по ϑ, который определяет характер «орбитального движения» частицы, предварительно введя новую переменную $\xi = \cos\vartheta$:

$$\int_{-1}^{+1} \xi P_l^m(\xi)\, P_{l'}^m(\xi)\, d\xi. \tag{3.368}$$

В теории функций Лежандра имеется следующая рекуррентная формула для последовательных функций P_l^m, P_{l-1}^m, P_{l+1}^m:

$$P_l^m(\xi) = \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m(\xi) + \frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m(\xi) = AP_{l-1}^m(\xi) + BP_{l+1}^m(\xi). \tag{3.369}$$

С учетом выражения (3.369) интеграл (3.368) можно записать в виде

$$\int_{-1}^{+1} \xi P_{l'}^m (AP_{l-1}^m + BP_{l+1}^m)\, d\xi. \tag{3.370}$$

Принимая во внимание ортогональность функций Лежандра P_l^m [см. условие (3.42) ортонормировки волновой функции], видим, что интеграл (3.370) отличен от нуля лишь при $l' = l \mp 1$. Таким образом, получаем правило отбора для орбитального квантового числа:

$$\Delta l = \pm 1. \tag{3.371}$$

Можно показать, что такое же условие вытекает из рассмотрения двух других проекций (d_x и d_y) электрического дипольного момента по осям x и y. Как подтверждает расчет *), интегралы

*) См., например: Фок В. А. Начала квантовой механики. М., Наука, 1976, с. 216—221.

вида

$$\int_0^\infty r^3 R_{nl}(r)\, R_{n'l'}(r)\, dr \qquad (3.372)$$

при $\Delta l = \pm 1$ отличны от нуля при любых значениях разности $n' - n = \Delta n$. Следовательно, главное квантовое число может изменяться на любое число единиц — для него не существует правила отбора.

Описанные правила отбора строго применимы лишь к электродипольному излучению, когда можно пренебречь запаздыванием электромагнитного взаимодействия на расстоянии порядка размера атома из-за конечности скорости света. Это условие достаточно хорошо выполняется в оптическом диапазоне, для которого длина волны света $\lambda_{св}$ значительно (на четыре-пять порядков) больше размеров атома. В случае рентгеновских спектров, для которых величина λ_X сравнима с размерами атома, разрешенными могут стать также *квадрупольные переходы. Квадрупольный момент системы зарядов* Q_{pq} является симметричным тензором:

$$Q_{pq} = \sum_j e_j (3x_p x_q - \delta_{pq} r^2), \qquad (3.373)$$

где p и q — индексы компонент тензора, в котором диагональные члены ($p = q$) равны нулю.

Матричные элементы квадрупольных переходов представляют собой усреднение Q_{pq} по соответствующим волновым функциям:

$$eQ_{jk} = \int \psi_j (eQ_{pq}) \psi_k^* d^3 r. \qquad (3.374)$$

Величина eQ_{jk} будет отличной от нуля, если ψ_j и ψ_k — обе четные или обе нечетные волновые функции, поскольку квадрупольный момент Q_{pq}, как видно из (3.373), является четной функцией, т. е. квадратично зависит от координат. Поэтому разрешенными в этом случае будут переходы с $\Delta l = 0, \pm 2$, а запрещенными — переходы с $\Delta l = \pm 1$. Вероятность переходов, связанных с квадрупольными моментами, в оптическом диапазоне в $(\lambda_{св}/r_B)^2 \approx 10^5 - 10^6$ раз слабее, чем вероятность дипольных переходов. В рентгеновской области это отношение в $10^3 - 10^4$ раз больше, чем для оптических спектров. Поэтому в рентгеновских спектрах чаще встречаются так называемые «*запрещенные линии*». В спектроскопии существует вытекающее из предыдущего рассмотрения общее правило отбора, называемое *правилом Лапорта*: дипольные переходы возможны между четными и нечетными квантовыми состояниями и запрещены при комбинации состояний одинаковой четности. В противоположность этому квадрупольные переходы разрешены при переходах между состояниями одинаковой четности и запрещены при переходах между состояниями различной четности.

§ 3.15. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Квантовомеханические задачи можно решить точно лишь в сравнительно немногих случаях. Как было показано ранее, стационарное уравнение Шредингера для одной частицы может быть точно решено, например, для потенциала гармонического осциллятора, прямоугольной потенциальной ямы и кулоновского потенциала. Нередко для встречающихся на практике потенциалов стационарное уравнение Шредингера для одной частицы не может быть решено точно. Для нестационарных и многочастичных задач положение еще сложнее. В связи с этим реальные задачи квантовой механики обычно решают с помощью различных приближенных методов. Рассмотрим лишь один из них — *теорию возмущений*. Сведения о других методах содержатся в многочисленных монографиях по квантовой механике.

Если в полное уравнение Шредингера входят члены, различающиеся по порядку величины, то, пренебрегая малыми величинами, можно упростить уравнение Шредингера настолько, чтобы оно решалось точно. Подставляя это точное решение упрощенного уравнения Шредингера в полное, можно вычислить малые поправки, связанные с первоначально отброшенными членами. Теория возмущений и является общим методом вычисления этих малых поправок.

Возмущения, не зависящие от времени. Пусть оператор Гамильтона рассматриваемой системы имеет вид

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}', \tag{3.375}$$

где $\hat{H}'$ — оператор возмущения, т. е. добавка к невозмущенному гамильтониану $\hat{H}_0$.

Рассмотрим вначале случай, когда $\hat{H}$ и $\hat{H}'$ не зависят явно от времени, а спектр собственных значений оператора $\hat{H}_0$ является дискретным и точно известным. Это означает, что решение уравнения Шредингера в отсутствие возмущения

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)}=E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{3.376}$$

считается известным *). Теперь запишем уравнение Шредингера с учетом возмущения:

$$(\hat{H}_0+\hat{H}')\,\psi=E\psi, \tag{3.377}$$

где ψ — искомая волновая функция; E — собственные значения возмущенного гамильтониана.

Искомую волновую функцию ψ запишем в виде разложения по волновым функциям $\psi_n^{(0)}$:

$$\psi=\sum_m C_m\psi_m^{(0)} \tag{3.378}$$

*) Здесь волновые функции $\psi_n^{(0)}$ и собственные значения $E_n^{(0)}$ — решения уравнения Шредингера для n-го состояния, соответствующие так называемому *нулевому приближению*. Символически это обозначают верхним индексом (0).

и подставим в формулу (3.377):

$$\sum_m C_m (E_m^{(0)} + \hat{H}')\psi_m^{(0)} = \sum_m C_m E \psi_m^{(0)}. \tag{3.379}$$

Умножив обе части уравнения (3.379) на $\psi_k^{(0)*}$, проинтегрировав по элементу «объема» dq в конфигурационном q-пространстве и учитывая условие ортонормировки волновой функции (3.42), получим

$$(E - E_k^{(0)})\, C_k = \sum_m H_{km} C_m, \tag{3.380}$$

где

$$H_{km} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{H}' \psi_m^{(0)}\, dq \tag{3.381}$$

— *матрица оператора возмущения.*

Неизвестные коэффициенты C_m и искомые собственные значения оператора $\hat{H}$ можно представить следующими рядами:

$$C_m = C_m^{(0)} + C_m^{(1)} + C_m^{(2)} + \ldots, \tag{3.382}$$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots. \tag{3.383}$$

Здесь $C_m^{(1)}$ и $E^{(1)}$ — члены одного порядка малости с возмущением $\hat{H}'$; $C_m^{(2)}$ и $E^{(2)}$ — члены второго порядка малости и т. д.

Если в рядах (3.382) и (3.383) сохранить только члены первого порядка малости, то для поправки к собственной волновой функции и собственному значению n-го состояния ($C_n^{(0)} = 1$, $C_m^{(0)} = 0$ при $m \neq n$) получим

$$C_k = C_k^{(0)} + C_k^{(1)}, \tag{3.384}$$

$$E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}. \tag{3.385}$$

Подставляя эти значения C_k и E_n в уравнение (3.380) и пренебрегая членами второго порядка малости, найдем при $k = n$:

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)}\, dq. \tag{3.386}$$

Это означает, что поправка первого приближения к $E_n^{(0)}$ представляет собой возмущение H', усредненное по состоянию, описываемому невозмущенными волновыми функциями.

При $k \neq n$ из уравнения (3.380) имеем

$$C_k^{(1)} = \frac{H_{km}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{3.387}$$

Коэффициент $C_n^{(1)}$ в этом случае остается произвольным. Он должен быть выбран с таким расчетом, чтобы волновая функция $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$ была нормирована с точностью до членов первого порядка малости включительно. Если взять $C_n^{(1)} = 0$, то поправка первого приближения к волновой функции будет иметь вид

$$\psi_n^{(1)} = C_k^{(1)} \psi_m^{(0)} = \sum_m{}' \frac{H_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \tag{3.388}$$

Здесь штрих у знака суммы означает, что член с $m=n$ должен быть опущен. Квадрат модуля возмущенной волновой функции $|\psi_n^{(0)}+\psi_n^{(1)}|^2$ с учетом выражения (3.388) будет отличаться от единицы на величину второго порядка малости. Поскольку значение $\psi_n^{(1)}$ должно быть малой добавкой к $\psi_n^{(0)}$, условие применимости теории возмущений, как следует из (3.388), записывается в виде неравенства

$$|H_{kn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \tag{3.389}$$

Следовательно, теория возмущений применима, если разности между невозмущенными уровнями системы намного меньше матричных элементов возмущения. Во втором приближении

$$C_k = C_k^{(0)} + C_k^{(1)} + C_k^{(2)}, \tag{3.390}$$

$$E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}. \tag{3.390а}$$

Подставляя эти выражения в уравнение (3.380) и рассматривая лишь члены второго порядка малости, получим при $k=n$:

$$E_n^{(2)} C_n^{(0)} = \sum_m{}' H_{nm} C_m^{(1)}. \tag{3.391}$$

С учетом формулы (3.387), полагая $k=m$ и $C_n^{(0)}=1$ и учитывая эрмитовость оператора $\hat{H}'$ ($H_{mn}=H_{nm}^*$), из (3.391) найдем поправку второго приближения к энергии невозмущенного состояния:

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|H_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{3.392}$$

Видно, что эта поправка всегда отрицательна, если под энергией $E_n^{(0)}$ понимать нормальное состояние системы с наименьшей энергией. С помощью такой же процедуры можно вычислить поправки третьего, четвертого и т. д. приближений. При возмущении состояний системы со смешанным спектром к суммам по дискретным состояниям необходимо добавить интегралы по спектру непрерывных значений, причем в области непрерывных значений энергии методом теории возмущений вычисляют только поправки к волновой функции, а не к собственным значениям.

Малым возмущением может, например, быть потенциальная энергия частицы U в слабом внешнем поле (неглубокой потенциальной яме). При этом невозмущенная волновая функция представляет собой волновую функцию свободно движущейся частицы, а спектр энергии непрерывный. Условие (3.389) применимости теории возмущений в этом случае выглядит так:

$$|U| \ll E \approx \hbar^2/m_0 d^2, \tag{3.393}$$

где E — кинетическая энергия частицы; d — линейный размер потенциальной ямы.

В такой потенциальной яме вообще не существует связанных состояний, т. е. состояний с отрицательной энергией. Поскольку добавка к волновой функции $\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$, при $E=0$ возмущенная

волновая функция $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} = \text{const} + \psi^{(1)}$ нигде не обращается в нуль. Отсутствие узлов у волновой функции означает, что в потенциальной яме не возникает состояний с $E < 0$, т. е. движение носит инфинитный характер. В одномерной или двумерной потенциальной яме два или один из размеров бесконечны. Ясно, что для таких ям условие (3.393) не может быть выполнено, поэтому вывод об отсутствии связанных состояний в неглубокой потенциальной яме неприменим к одномерному или двумерному случаю.

Если невозмущенная система имеет вырожденные уровни энергии, то возмущение либо полностью «снимает» вырождение, либо уменьшает его кратность. Вырождение означает, что одному и тому же значению энергии $E_n^{(0)}$ соответствуют несколько различных квантовых состояний $\psi_n^{(0)}$, $\psi_{n'}^{(0)}$, ...

Поправка первого приближения теории возмущений для вырожденного уровня может быть вычислена из системы однородных линейных уравнений для $C_n^{(0)}$, подобных уравнению (3.380):

$$\sum_{n'} (H_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'})\, C_{n'}^{(0)} = 0. \tag{3.394}$$

Приравнивая нулю определитель этой системы:

$$| H_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'} | = 0, \tag{3.395}$$

получим так называемое *секулярное уравнение.*

Во втором приближении поправки вычисляют из секулярного уравнения вида

$$\left| \sum_m \frac{H_{nm}H_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E^{(2)}\delta_{nn'} \right| = 0. \tag{3.396}$$

Возмущения, зависящие от времени. Рассмотрим случай, когда возмущение является явной функцией времени:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t). \tag{3.397}$$

Очевидно, при этом система либо поглощает, либо излучает энергию, т. е. ее энергия не сохраняется и ни о каких поправках к собственным значениям энергии говорить не имеет смысла. Можно лишь вычислить приближенные волновые функции системы $\Psi(\mathbf{r}, t)$, используя разложение по стационарным волновым функциям невозмущенной системы $\Psi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k a_k(t)\, \Psi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t), \tag{3.398}$$

где коэффициенты $a_k(t)$ являются функциями времени. Эта волновая функция должна быть решением волнового уравнения Шредингера (3.38а) с гамильтонианом вида (3.397):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + H')\, \Psi. \tag{3.399}$$

Волновые функции стационарных состояний удовлетворяют уравнению Шредингера при $\hat{H}' = 0$:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_k^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi_k^{(0)}. \tag{3.400}$$

Подставив выражение (3.398) в (3.399) и учитывая (3.400), получим

$$i\hbar \sum_k \Psi_k^{(0)} \frac{da_k}{dt} = \sum_k a_k \hat{H}' \Psi_k^{(0)}. \tag{3.401}$$

Умножим обе части этого уравнения на стационарную комплексно-сопряженную волновую функцию m-го состояния $\Psi_m^{(0)*} = \psi_{0m}^*(\mathbf{r}) \exp(iE_m t/\hbar)$ и проинтегрируем по всему пространству. Тогда с учетом ортонормировки волновых функций получим систему линейных дифференциальных уравнений:

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum H_{mk}(t)\, a_k(t), \tag{3.402}$$

где

$$H_{mk}(t) = \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}' \Psi_k^{(0)} dq = e^{i\omega_{mk}t} \int \psi_{0m}^{(0)*} \hat{H}' \psi_{0k}^{(0)} dq = H_{mk} e^{i\omega_{mk}t}$$

— матричные элементы оператора возмущения. Временно́й множитель $\exp(i\omega_{mk}t)$ представляет собой гармоническое колебание с частотой $\omega_{mk} = (E_m^{(0)} - E_k^{(0)})/\hbar$. Кроме того, от времени могут явно зависеть и матричные элементы H_{mk}.

От скорости изменения коэффициентов $da_m(t)/dt$ зависит интенсивность излучения или поглощения энергии квантовой системой. Чем больше $|da_m/dt|$, тем выше интенсивность.

Пусть система до момента действия возмущения находилась в j-м стационарном состоянии. Очевидно, при таком начальном условии $a_j^{(0)} = a_j(0) = 1$, $a_k^{(0)} = a_k(0) = 0$ при $k \neq j$ (см. рис. 3.28, *а*). Для того чтобы найти волновую функцию системы в первом приближении теории возмущений, положим $a_k(t) = a_k^{(0)} + a_k^{(1)}$. Подставим далее $a_k(t)$ в систему (3.402) и сохраним в правой части только члены первого порядка малости (т. е. пренебрежем $H_{kj}a_k^{(1)}$ по сравнению с H_{kj}). В результате получим

$$i\hbar \frac{da_k^{(1)}}{dt} = H_{kj}(t). \tag{3.403}$$

Это дифференциальное уравнение справедливо лишь для начальной стадии процесса перехода из состояния j в состояние k, когда $a_k^{(1)} \ll 1$.

Интегрируя уравнение (3.403), получим коэффициент $a_{kj}^{(1)}$, необходимый для определения волновой функции в первом приближении:

$$a_{kj}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int H_{kj}(t)\, dt = -\frac{i}{\hbar} \int H_{kj} e^{i\omega_{kj}t}\, dt. \tag{3.404}$$

Здесь второй индекс у коэффициента указывает, к какой из невозмущенных волновых функций вычисляется поправка; пределы интегрирования зависят от конкретных условий задачи.

Очевидно, вероятность перехода системы из начального состояния j в конечное состояние k (переход $j \to k$) в интервале времени от $-\infty$ до $+\infty$ будет определяться квадратом модуля соответствующего коэффициента в (3.398):

$$W(j \to k) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{+\infty} H_{kj} e^{i\omega_{kj}t}\, dt\right|^2. \tag{3.405}$$

При достаточно медленном (адиабатическом) возмущении, когда $\hat{H}'(t)$ слабо изменяется за период колебаний ω_{kj}^{-1}, интеграл будет стремиться к нулю, поскольку под интегралом стоит быстро осциллирующая знакопеременная функция $\exp(i\omega_{jk}t)$. Это означает, что при адиабатическом возмущении квантовая система не будет изменять своего состояния, если она до момента возмущения находилась в невырожденном стационарном состоянии.

Рассмотрим в качестве примера воздействие на состояния электрона в атоме линейно-поляризованной световой волны, вектор напряженности однородного электрического поля которой направлен по оси x:

$$\mathscr{E}_x = \mathscr{E}_{0x}\cos\omega t = \frac{\mathscr{E}_{0x}}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \tag{3.406}$$

где $\mathscr{E}_{0x}$ — амплитуда напряженности поля.

Оператор энергии возмущения в электродипольном приближении представляет собой потенциальную энергию $\delta U(\mathbf{r}, t)$ в этом поле, если размеры атома значительно меньше длины волны света $\lambda_{св}$:

$$\hat{H}' = \delta U(r, t) = e\mathscr{E}_x x = \frac{e\mathscr{E}_{0x}x}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \tag{3.407}$$

Матричные элементы оператора энергии

$$H_{kj} \equiv M_{kj} = \int \psi_{0k}^*(\mathbf{r})\,\delta U(\mathbf{r}, t)\,\psi_{0j}(\mathbf{r})\, d^3r, \tag{3.408}$$

или

$$M_{kj} = \frac{\mathscr{E}_{0x}}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})X_{kj}, \tag{3.409}$$

где

$$X_{kj} = e\int \psi_{0k}^* x \psi_{0j} d^3r \tag{3.410}$$

— проекция на ось x электрического дипольного момента электрона в атоме, усредненная по состояниям с волновой функцией, представляющей собой суперпозицию волновых функций $\psi_{0k}(\mathbf{r})$ и $\psi_{0j}(\mathbf{r})$.

Для этого случая уравнение (3.403) перепишется в виде

$$\frac{da_k^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{2\hbar}\mathscr{E}_{0x}X_{kj}\left[e^{i(\omega_{kj}+\omega)t} + e^{i(\omega_{kj}-\omega)t}\right]. \tag{3.411}$$

Интегрируя уравнение (3.411) в интервале от 0 до t, найдем

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{\mathcal{E}_{0x} X_{kj}}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{kj}+\omega)t}-1}{\omega_{kj}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{kj}-\omega)t}-1}{\omega_{kj}-\omega}\right]. \quad (3.412$$

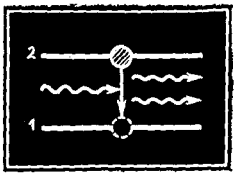
Рассмотрим достаточно малые интервалы времени воздействия возмущения, т. е. $t \ll (\omega_{kj}-\omega)^{-1}$. При этом $\exp[i(\omega_{kj}-\omega)t] \approx \approx 1+i(\omega_{kj}-\omega)t$. Пренебрегая первым членом в квадратных скобках уравнения (3.412) по сравнению со вторым (при оптических частотах, т. е. $\omega \sim 10^{15}\,c^{-1}$, выражение в квадратных скобках отлично от нуля лишь при условии $\omega \approx \omega_{jk}$), получим

$$a_k^{(1)}(t) \approx -\frac{i\mathcal{E}_{0x} X_{kj}}{2\hbar}t. \quad (3.413$$

Вероятность перехода $j \to k$ в первом приближении определяется квадратом модуля коэффициента $a_k^{(1)}(t)$:

$$W(j \rightleftarrows k) = |a_k^{(1)}(t)|^2 = \frac{\mathcal{E}_{0x}^2 |X_{kj}|^2 t^2}{4\hbar^2}. \quad (3.414$$

Видно, что вероятность обнаружения электрона, находившегося в состоянии j, по прошествии времени t в состоянии k отлична от нуля лишь при выполнении двух условий: 1) $X_{kj} \neq 0$; 2) $\omega \approx \omega_{kj}$. Первое из них означает, что этот переход не должен быть запрещен правилами отбора (см. § 3.14), второе — что переходы возможны лишь под воздействием резонансного излучения. При этом скорость перехода не зависит от частоты воздействующего резонансного излучения. Она пропорциональна плотности энергии электромагнитной волны ($\sim \mathcal{E}_{0x}^2$) и не зависит от относительного положения энергетических уровней E_j и E_k, т. е. скорость перехода одинакова для перехода $j \to k$ и обратного ему перехода $k \to j$. Это следует из эрмитовости матрицы оператора энергии взаимодействия



ГЛАВА 4

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

§ 4.1. ПЛОТНОСТЬ ТИПОВ КОЛЕБАНИЙ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ РЕЗОНАТОРАХ. ФОРМУЛА ПЛАНКА

Плотность типов колебаний в объемном резонаторе. Рассмотрим параллелепипед большого размера с металлическими стенками (рис. 4.1, *а*). Длину ребер L_x, L_y и L_z выберем так, чтобы она значительно превышала длину волны $\lambda = c/\nu$ наиболее низкочастотного типа колебаний электромагнитного поля в этой полости. Согласно закономерностям в спектре абсолютно черного тела электромагнитное поле (электромагнитные волны) внутри такого «ящика» можно создать, например, путем нагревания его стенок до определенной температуры $T > 0$. Источником поля при этом являются колебания атомов. В классической электродинамике в соответствии с уравнениями Максвелла напряженности электрического $\overline{\mathscr{E}}(\mathbf{r}, t)$ и магнитного $\overline{\mathscr{H}}(\mathbf{r}, t)$ полей выражаются через *векторный потенциал* $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$:

$$\overline{\mathscr{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \tag{4.1}$$

$$\overline{\mathscr{H}} = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \tag{4.2}$$

Каждая из трех декартовых составляющих (A_x, A_y, A_z) векторного потенциала свободного электромагнитного поля удовлетворяет волновому уравнению

$$\nabla^2 A_x(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 A_x(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0. \tag{4.3}$$

При $L_x, L_y, L_z \gg \lambda$ тепловое электромагнитное поле внутри полости может быть представлено в виде суперпозиции различных типов плоских монохроматических волн, т. е. в виде разложения векторного потенциала в ряд:

$$A_x(\mathbf{r}, t) = \sum_{n_x, n_y, n_z} A^{(x)}_{n_x, n_y, n_z}(t) \exp(i\mathbf{kr}), \tag{4.4}$$

где

$$A^{(x)}(t) = A_{n_x, n_y, n_z}(0) \exp(-i\omega t); \quad |\mathrm{k}| = 2\pi/\lambda$$

— абсолютное значение *волнового вектора*.

Условия периодичности стоячих волн вдоль ребер полости

$$L_x = n_x \frac{\lambda}{2}, \quad L_y = n_y \frac{\lambda}{2}, \quad L_z = n_z \frac{\lambda}{2} \tag{4.5}$$

определяют возможный дискретный набор значений декартовых составляющих волнового вектора:

$$\mathrm{k}_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad \mathrm{k}_y = \frac{\pi}{L_y} n_y, \quad \mathrm{k}_z = \frac{\pi}{L_z} n_z, \tag{4.6}$$

где n_x, n_y, n_z — целые положительные числа (1, 2, 3, ..., ∞).

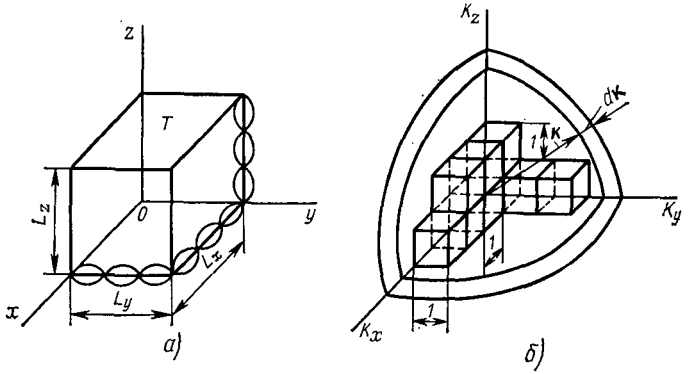


Рис. 4.1

Подставив ряд (4.4) в волновое уравнение (4.3), получим так называемое *дисперсионное соотношение*, связывающее частоту ω с волновым вектором:

$$\mathrm{k}_x^2 + \mathrm{k}_y^2 + \mathrm{k}_z^2 = \mathrm{k}^2 = \omega^2/c^2. \tag{4.7}$$

Из (4.6) следует, что каждый *тип колебаний* (*моду*) можно связать с элементарным объемом в пространстве волновых векторов **k** (модовым объемом):

$$\Delta\mathrm{k} = \Delta\mathrm{k}_x \Delta\mathrm{k}_y \Delta\mathrm{k}_z = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z \frac{\pi^3}{L_x L_y L_z}. \tag{4.8}$$

При $L_x = L_y = L_z = L$, учитывая, что минимальные значения $\Delta n_x = \Delta n_y = \Delta n_z = 1$, можно найти удельный объем, занимаемый в **k**-пространстве одной модой:

$$\left(\frac{\pi}{L}\right)^3 = \frac{\pi^3}{V_{\text{пол}}}, \tag{4.9}$$

где $V_{\text{пол}}$ — объем полости.

Число мод, для которых составляющие волнового вектора заключены в интервале $\Delta\mathbf{k}$,

$$\Delta n = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z. \tag{4.10}$$

Система точек, соответствующая каждой тройке положительных чисел n_x, n_y, n_z (каждой моде), образует кубическую решетку в импульсном пространстве (рис. 4.1, *б*). При больших значениях n_x, n_y, n_z (при $\lambda \ll L$) число кубиков будет столь велико, что объем $\Delta\mathbf{k} = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ с достаточной степенью точности будет равен 1/8 от объема шара радиуса k:

$$\Delta k = \frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi k^3\right). \tag{4.11}$$

Разделив (4.11) на объем одной моды (4.9) и учитывая, что каждому значению k_x, k_y, k_z соответствуют два возможных направления вектора $\bar{\mathcal{E}}$ (так как волну с любой поляризацией — круговой, эллиптической — всегда можно представить в виде двух волн с ортогональной линейной поляризацией) *), получим окончательное выражение для полного числа мод в интервале от 0 до k:

$$N_k = \frac{k^3 V_{\text{пол}}}{3\pi^2} = \frac{\omega^3 V_{\text{пол}}}{3\pi^2 c^3} = \frac{8\pi\nu^3 V_{\text{пол}}}{3c^3}. \tag{4.12}$$

Поскольку при больших значениях n_x, n_y, n_z прибавление по единице к каждому из этих чисел в соответствии с (4.6) и (4.7) мало изменяет частоту ω, это позволяет считать, что в (4.12) частота ω изменяется квазинепрерывно. Поэтому для определения числа типов колебаний в интервале от ω до $\omega + d\omega$ (*плотности мод*) можно проводить дифференцирование (4.12) по частоте:

$$p(\omega) = \frac{1}{V_{\text{пол}}}\frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}, \tag{4.13}$$

или

$$p(\nu) = \frac{1}{V_{\text{пол}}} = \frac{dN(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}. \tag{4.13а}$$

Эта формула совпадает с выражением для плотности типов звуковых колебаний в полости, впервые найденным Рэлеем.

Формула Планка. Плотность энергии электромагнитного излучения в полости можно найти, умножив плотность мод на среднюю энергию $\langle E_\omega \rangle (T)$ поля в одной моде:

$$\rho(\omega) = p(\omega)\langle E_\omega \rangle (T). \tag{4.14}$$

*) Таким образом, под данным *типом колебаний* (*мо́дой*) понимают волну с заданными частотой ω, направлением распространения $\mathbf{k}$ и поляризацией $\mathbf{e}_\alpha$, где $\mathbf{e}_\alpha$ — единичный вектор поляризации; α — индекс, принимающий только два значения ($\alpha = 1, 2$). Число фотонов в данной моде обозначается через $n_{\mathbf{k}\alpha}$.

Если принять, как в классической физике, что $\langle E_\omega \rangle (T) = kT$, то для плотности излучения абсолютно черного тела получается *формула Рэлея—Джинса*:

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT, \tag{4.14a}$$

которая приводит к известному противоречию с экспериментом — *«ультрафиолетовой катастрофе»*: при любой температуре $T > 0$ $\rho(\omega) \to \infty$, если ω неограниченно возрастает (кривая *1* на рис. 4.2).

Это противоречие между теорией и экспериментом было устранено гипотезой о квантовании энергии осцилляторов (М. Планк, 1900). Согласно гипотезе Планка энергия элементарного осциллятора может принимать лишь дискретные значения $\varepsilon_n = n\hbar\omega = n\varepsilon_0$, где $\hbar$ — постоянная Планка; $\varepsilon_0 = \hbar\omega$ — минимальная энергия осциллятора; $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$. Среднюю энергию в каждой моде можно вычислить, разделив сумму энергий всех элементарных осцилляторов, участвующих в данном типе колебаний, на полное число осцилляторов в моде:

$$\langle E_\omega \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} N_n \varepsilon_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n}. \tag{4.15}$$

Число осцилляторов, имеющих энергию $\varepsilon_n = n\varepsilon_0$, в соответствии с равновесным термодинамическим распределением Больцмана (см. § 5.1) равно:

$$N_n(T) = N_0 \exp(-n\varepsilon_0/kT), \tag{4.16}$$

где N_0 — полное число осцилляторов в основном (невозбужденном) состоянии, т. е. при $n = 0$.

Подставив (4.16) в (4.15) и обозначив $x = \exp(-\varepsilon_0/kT)$, получим

$$\langle E_\omega \rangle = \varepsilon_0 x \frac{1 + 2x + 3x^2 + \ldots}{1 + x + x^2 + x^3 + \ldots} = \varepsilon_0 x \frac{1/(1-x)^2}{1/(1-x)} = \frac{\varepsilon_0 x}{1-x} = \frac{\varepsilon_0}{x^{-1} - 1}.$$

Таким образом, выражение для средней энергии в одной моде имеет вид

$$\langle E_\omega \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \tag{4.17}$$

При низких частотах или очень высоких температурах ($\hbar\omega \ll kT$), разлагая экспоненту в знаменателе (4.17) в ряд по степеням малой величины $(\hbar\omega/kT)$ и ограничиваясь двумя первыми членами этого разложения, получим, что $\exp(\hbar\omega/kT) \approx 1 + \hbar\omega/kT$. Формула (4.17) при этом условии дает классический результат: $\langle E_\omega \rangle (T) \approx kT$. В другом предельном случае ($\hbar\omega \gg kT$), пренебрегая в знаменателе (4.17) единицей по сравнению с экспонентой, получим

$$\langle E_\omega \rangle = \hbar\omega \exp(-\hbar\omega/kT). \tag{4.18}$$

Подстановка (4.18) в (4.14) приводит к *формуле Вина*, хорошо совпадающей с экспериментальной кривой при высоких частотах (малых λ), но противоречащей эксперименту в длинноволновой области спектра (кривая *2* на рис. 4.2). В общем случае, т. е. во всем

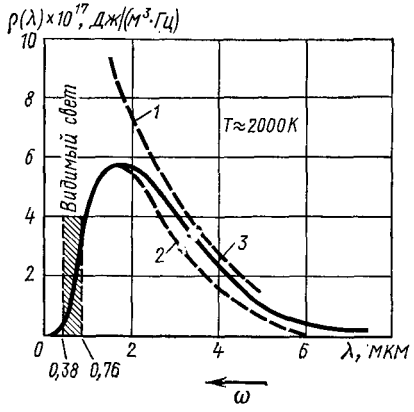


Рис. 4.2

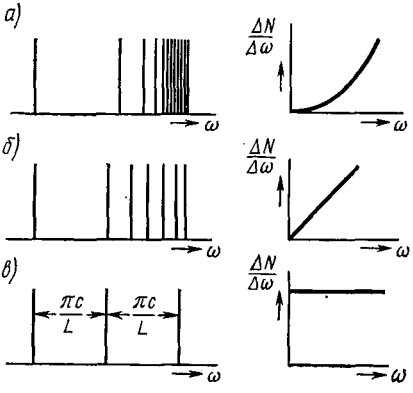


Рис. 4.3

спектральном диапазоне электромагнитных колебаний при любых температурах, плотность энергии излучения в спектре абсолютно черного тела (кривая *3* на рис. 4.2) подчиняется формуле Планка

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}, \tag{4.19}$$

или

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}, \tag{4.19а}$$

которая получается путем подстановки (4.17) в (4.14). Плотность энергии излучения в СИ выражается в Дж/(м³·Гц).

Плотность энергии излучения может характеризоваться также средним числом квантов, приходящихся на данный тип колебаний:

$$\langle n_\omega \rangle = \frac{\langle E_\omega \rangle}{\hbar\omega} = [\exp \hbar\omega/kT) - 1]^{-1}. \tag{4.20}$$

Число $\langle n_\omega \rangle$ называют *фактором возбуждения поля излучения* на заданной частоте*). С учетом (4.20) формулу для плотности энергии излучения (4.14) можно записать в виде

$$\rho(\omega) = p(\omega) \langle n_\omega \rangle \hbar\omega. \tag{4.21}$$

Иными словами, плотность энергии электромагнитного излучения в объемном резонаторе равна произведению числа мод $p(\omega)$, при-

*) Если записать все индексы, характеризующие данную моду, т. е. $\langle n_{\omega \mathbf{k} \alpha} \rangle$ или $\langle n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle$, то эта величина будет определять среднее число квантов в определенной моде с заданными ω, $\mathbf{k}$ и $\mathbf{e}_\alpha$.

ходящихся на единицу объема и единичный интервал частот, на среднее число квантов в моде $\langle n_\omega \rangle$ и энергию одного кванта $\hbar\omega$.

Плотность типов колебаний в двумерном и одномерном резонаторах. В объемном резонаторе $p(\omega)$ квадратично зависит от частоты (рис. 4.3, *а*). С увеличением ω происходит сгущение спектра и при очень высоких частотах отдельные моды перекрываются (из-за увеличения с ростом ω ширины линий $\Delta\omega_{1/2} \sim \omega^{1/2}$ за счет джоулевых потерь энергии в стенках резонатора). Для двухмерного резонатора

$$\frac{\Delta N}{\Delta\omega} = \frac{S\omega}{\pi c^2}, \tag{4.22}$$

где S — площадь двухмерной области.

При этом сгущение частотного спектра с ростом ω происходит линейно (рис. 4.3, *б*). Для одномерного резонатора длиной L условие резонанса имеет наиболее простой вид:

$$L = q\frac{\lambda}{2} = \frac{\pi c}{\omega} q, \tag{4.23}$$

где $q = 1, 2, 3, \ldots$

Отсюда межмодовый интервал

$$\Delta\omega_{q,\, q+1} = \frac{\pi c}{L}\,\Delta q_{\min} = \frac{\pi c}{L}, \tag{4.24}$$

так как $\Delta q_{\min} = 1$. В этом случае плотность мод на единичный интервал частот не зависит от частоты (рис. 4.3, *в*):

$$\frac{\Delta N}{\Delta\omega} = \frac{2L}{\pi c}. \tag{4.25}$$

Это является важной особенностью линейного резонатора, позволяющей использовать его вплоть до очень высоких частот в качестве высокодобротного накопителя энергии электромагнитного поля на избранных модах (их называют *продольными модами*) в цепи обратной связи оптических квантовых генераторов — *лазеров*.

§ 4.2. ПЛОСКАЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ВОЛНА КАК ВИРТУАЛЬНЫЙ ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР. ФОТОННАЯ ТЕОРИЯ СВЕТА

Планковская концепция квантования энергии электромагнитных осцилляторов привела А. Эйнштейна к выводу, что излучение не только испускается и поглощается дискретными порциями энергии — *квантами* $\hbar\omega$, но и распространяется в пространстве в виде потока сгустков энергии — световых квантов, или *фотонов* (А. Эйнштейн, 1905). *Фотонная теория света* является диалектическим возвратом к корпускулярной теории света Ньютона.

Естественным переходом от классической картины поля в виде волн к квантовой является представление заданной монохроматической волны некоторым *воображаемым* (*виртуальным*) *гармониче-*

ским квантовым осциллятором (ГКО), степень возбуждения которого характеризует среднее число фотонов в моде.

Рассмотрим одну из стоячих волн в резонаторе. Пусть поляризация этой волны задана так, что вектор $\mathbf{A}$ совершает колебания вдоль оси x, а волновой вектор $\mathbf{k}$ направлен по оси z (прямая волна) или против оси z (обратная волна):

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_x A_x(t) \cos(\mathrm{k}_z z + \varphi) + \mathbf{n}_y \cdot 0 + \mathbf{n}_z \cdot 0, \tag{4.26}$$

где $\mathbf{n}_x$, $\mathbf{n}_y$, $\mathbf{n}_z$ — единичные векторы, направленные вдоль декартовых координатных осей; $\mathrm{k} = \omega/c$ — волновое число; φ — фаза.

Найдем в соответствии с уравнениями (4.1), (4.2) электрическую $\overline{\mathscr{E}}$ и магнитную $\overline{\mathscr{H}}$ составляющие векторного потенциала:

$$\overline{\mathscr{E}}_x = -\frac{\mathrm{n}_x}{c} \dot{A}_x(t) \cos(\mathrm{k}_z z + \varphi), \tag{4.27}$$

$$\overline{\mathscr{H}}_y = \mathrm{n}_y \mathrm{k}_z \dot{A}_x(t) \sin(\mathrm{k}_z z + \varphi). \tag{4.28}$$

Полная энергия электромагнитного поля этой моды представляет собой интеграл по модовому объему $V_{\text{мод}}$:

$$E_\omega = \int\limits_{V_{\text{мод}}} \frac{\mathscr{E}_x^2 + \mathscr{H}_y^2}{8\pi} dV = \frac{V_{\text{мод}}}{8\pi c^2} (\dot{A}_x^2 + \omega^2 A_x^2). \tag{4.29}$$

Это выражение в точности совпадает с формулой для энергии гармонического осциллятора:

$$E = (m/2)(\dot{q}^2 + \omega^2 q^2), \tag{4.30}$$

если положить, что $q = A_x$, а

$$m_{\text{эм}} = V_{\text{мод}}/4\pi c^2. \tag{4.31}$$

Очевидно, любой тип колебаний в резонаторе можно рассматривать как виртуальный гармонический осциллятор с энергией вида (4.30). Далее необходимо, используя обычные методы квантовой механики, подчинить эти осцилляторы квантовым условиям.

Как было показано в § 3.10, собственные значения энергии линейного гармонического осциллятора (ЛГО)

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \tag{4.32}$$

где $n = 1, 2, 3, \ldots$

В случае виртуального электромагнитного осциллятора под n следует понимать среднее число фотонов $\langle n_{\mathrm{k}\alpha} \rangle$ в данной моде. При нулевой абсолютной температуре стенок ($T = 0$ К), когда согласно выражению (4.20) $\langle n_{\mathrm{k}\alpha} \rangle = 0$, энергия в любой моде не равна нулю. Величина $E_0 = \hbar\omega/2$ называется *нулевой энергией*. Суммирование $E_0(\omega)$ по всему бесконечному числу мод дает расходящийся результат $\left(\sum\limits_{\mathrm{k}\alpha} E_{0\mathrm{k}\alpha}(\omega) \to \infty\right)$. В этом проявляется одна из основных трудностей квантовой электродинамики, связанная с ее неполной логической замкнутостью. Поэтому при рассмотрении собственных зна-

чений суммарной энергии поля в полости эту трудность устраняют простым вычеркиванием нулевой энергии, поскольку в подавляющем большинстве опытов измеряется не сама полная энергия электромагнитного поля E_Σ, а лишь энергия возбуждения поля относительно нулевых колебаний:

$$E = E_\Sigma - E_0 = \sum_{k\alpha} n_{k\alpha} \hbar\omega. \tag{4.33}$$

Кроме энергии $\varepsilon = \hbar\omega$ каждый фотон характеризуется импульсом $\mathbf{p}_\Phi = \hbar\mathbf{k}$, определяющим направление его распространения и количество движения $|\mathbf{p}_\Phi| = 2\pi\hbar/\lambda = \hbar\omega/c$, а также собственным механическим моментом — спином $\mathbf{p}_s$ (внутреннее свойство фотона, заменяющее классическое понятие поляризации волны). Роль волновой функции фотона играет вектор $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, подчиненный условию поперечности и эквивалентный *спинору* второго ранга. Поскольку волновая функция частицы со спином s, как следует из § 3.13, представляет собой совокупность $(2s+1)$ компонент (т. е. симметричный спинор $2s$-ранга), фотону следует приписать спин, равный единице (в единицах $\hbar$). Следует, однако, иметь в виду, что спин фотона нельзя рассматривать как собственный момент покоящейся частицы, так как системы покоя для фотонов, распространяющихся со скоростью света, не существует. Проекция спина фотона на направление его импульса называется *спиральностью*.

Принципиально нельзя сколь угодно быстро и точно измерить импульс фотона. Действительно, из соотношения неопределенностей

$$\Delta E\, \Delta t \sim \hbar \tag{4.34}$$

с учетом равенства $\Delta E = (\partial E/\partial p_\Phi)\, \Delta p_\Phi = v \Delta p_\Phi$ для фотона $(v = c)$ получим

$$\Delta p_\Phi\, \Delta t \sim \hbar/c. \tag{4.35}$$

При $\Delta p_\Phi \to 0$ продолжительность измерения должна быть бесконечно большой. Поэтому конечность скорости света не позволяет описать фотон с помощью волновой функции, зависящей от импульсов. Из волновой функции фотона нельзя определить амплитуду вероятности его пространственной локализации, как это обычно делается в нерелятивистской квантовой механике. Минимальная неопределенность в координате фотона всегда равна

$$\Delta q \sim \hbar/\Delta p_\Phi = \hbar/m_\Phi c. \tag{4.36}$$

Следовательно, о координатах фотона можно говорить лишь в классическом предельном случае геометрической оптики, когда длина волны $\lambda_{св} \sim 1/k \sim \Delta q$ мала́ по сравнению с другими характерными размерами. В квантовом пределе, когда $\lambda_{св}$ нельзя считать малой величиной по сравнению с характерными неоднородностями потенциального поля, само понятие координаты фотона утрачивает физический смысл. Поскольку невозможно точно измерить импульс $\mathbf{p}_\Phi$ и координату q фотона, эти величины нельзя использовать в каче-

стве динамических переменных, от которых зависит волновая функция частицы.

В квантовой теории электромагнитного поля роль независимых переменных играют числа фотонов в данной моде $n_{\mathbf{k}\alpha}$ или *числа заполнения состояний*. Операторы «рождения» $\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}$ или «уничтожения» $\hat{a}^{-}_{\mathbf{k}\alpha}$ фотонов, действуя на функции чисел заполнения, приводят соответственно к увеличению или уменьшению этих чисел на единицу. Таким образом, возможны лишь следующие переходы: $n_{\mathbf{k}\alpha} \to n_{\mathbf{k}\alpha}+1$ или $n_{\mathbf{k}\alpha} \to n_{\mathbf{k}\alpha}-1$. В первом случае отличны от нуля матричные элементы оператора $\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}$, во втором — оператора $\hat{a}^{-}_{\mathbf{k}\alpha}$. Эти математические операции характерны для так называемого *метода вторичного квантования* *), применяемого в случае систем, состоящих из большого числа одинаковых частиц. В таких системах можно определять только распределения вероятностей различных значений чисел заполнения, а сама система описывается с помощью волновой функции «в пространстве чисел заполнения»: $\Phi(n_1, n_2, \ldots, t)$. Квадрат модуля $|\Phi|^2$ характеризует вероятность различных чисел заполнения мод $n_1, n_2, \ldots$

§ 4.3. КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭЙНШТЕЙНА ДЛЯ СПОНТАННОГО И ИНДУЦИРОВАННОГО ИСПУСКАНИЯ СВЕТА

Рассмотрим двухуровневую квантовую систему (рис. 4.4, *а*), находящуюся в вакууме, в некотором объеме, экранированном от воздействия электромагнитного поля. Для краткости будем называть такую микросистему *μ-системой*, подразумевая под этим любую квантовую систему — ядро, атом или молекулу **). Если объем, в который помещена μ-система, достаточно велик, а число одинаковых μ-систем в нем таково, что можно пренебречь их столкновением друг с другом и со стенками, то единственное воздействие на μ-систему будут оказывать нулевые колебания электромагнитного поля. Если в начальный момент времени $t=0$ μ-система находилась в возбужденном состоянии *2*, обладая энергией E_2, то в последующий период она, стремясь к минимуму энергии, может под действием нулевых колебаний поля перейти в состояние *1*, испустив при этом квант света с энергией $\hbar\omega_{21}=E_2-E_1$. Процесс испускания фотона при переходе μ-системы из одного состояния в другое в результате взаимодействия с нулевыми колебаниями электромагнитного поля называется *спонтанным испусканием света*.

---

*) Вторичным это квантование называется потому, что первичным квантованием является представление плоских электромагнитных волн в виде виртуальных квантовых осцилляторов.

**) Двухуровневая квантовая система является абстракцией и в природе практически не встречается. Реальные квантовые объекты (ядра, атомы, молекулы) — многоуровневые системы. Однако при рассмотрении резонансных взаимодействий излучения с веществом двухуровневая модель хорошо описывает характер процессов.

Спонтанные процессы носят случайный характер, так как они обусловлены флуктуациями поля. Поэтому к ним можно применить статистический подход, рассмотрев поведение ансамбля μ-систем, т. е. некоторой макросистемы, состоящей из большого числа ($N_\mu \gg 1$) не взаимодействующих (или слабо взаимодействующих) между собой тождественных μ-систем. Для краткости будем называть такую макросистему M-системой. Хотя ввиду флуктуационного характера нулевых колебаний поля нельзя сказать, что произойдет с данной μ-системой за некоторый промежуток времени dt в интервале от t до $t+dt$, однако для всей M-системы можно ввести понятие вероятности перехода A_{21} в единицу времени одной из μ-систем из состояния *2* в состояние *1* (процесс $2 \to 1$):

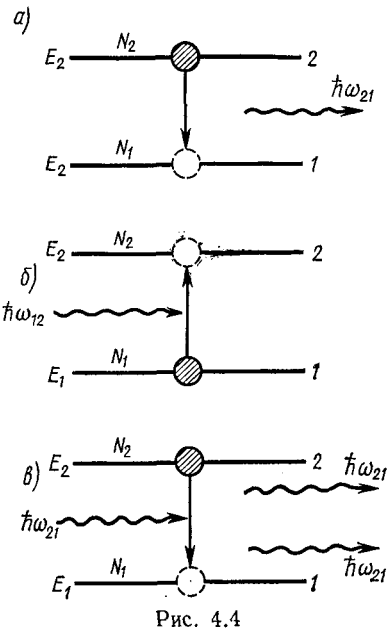


Рис. 4.4

$$dZ_{21} = A_{21} N_2(t)\, dt, \qquad (4.37)$$

где dZ_{21} — число переходов $2 \to 1$ во всей M-системе за время dt; $N_2(t)$ — число μ-систем, находящихся в момент времени t в состоянии *2* (N_2 называется *населенностью верхнего уровня*).

Не зависящую от времени величину A_{21}, имеющую размерность c^{-1}, называют *интегральным коэффициентом Эйнштейна для спонтанного испускания* (А. Эйнштейн, 1916). Очевидно, $dZ_{21} = -dN_{21}$, поэтому уравнение (4.37) можно записать в виде

$$-dN_2 = A_{21} N_2(t)\, dt. \qquad (4.38)$$

Проинтегрировав это дифференциальное уравнение и найдя постоянную интегрирования из начального условия ($N_2(t=0) = N_{20}$), получим

$$N_2(t) = N_{20} \exp(-A_{21} t). \qquad (4.39)$$

Это есть закон убывания населенности верхнего (возбужденного) уровня при спонтанных переходах независимо от того, происходят ли эти переходы между энергетическими уровнями атомного ядра (в этом случае A_{21} имеет смысл постоянной радиоактивного распада), атома или молекулы.

Интенсивность спонтанного излучения $I_{\text{сп}}$ (мощность излучения) представляет собой энергию, испускаемую всей M-системой в единицу времени за счет переходов, происходящих под воздействием нулевых колебаний поля:

$$I_{\text{сп}}(t) = -\frac{dE}{dt} = -\frac{\hbar\omega_{21} dZ_{21}}{dt} = A_{21} N_{20} \hbar\omega_{21} \exp(-A_{21} t). \qquad (4.40)$$

Введя обозначение $A_{21}N_{20}\hbar\omega_{21} = I_{сп}(0)$ ($I_{сп}(0)$ — мощность спонтанного излучения в момент времени $t = 0$), можно переписать выражение (4.40) в виде

$$I_{сп}(t) = I_{сп}(0)\exp(-A_{21}t). \tag{4.41}$$

Видно, что мгновенная мощность спонтанного излучения пропорциональна числу частиц N_{20}, находящихся первоначально в возбужденном состоянии, разности энергий $E_2 - E_1$ и числу переходов в единицу времени A_{21} (скорости переходов). С течением времени мгновенная мощность излучения убывает по экспоненциальному закону (если вся испускаемая M-системой энергия уходит из нее, т. е. если кванты $\hbar\omega_{21}$ не испытывают самопоглощения внутри системы).

На вопрос, сколько проживет конкретная μ-система в верхнем состоянии, нельзя ответить с определенностью, поскольку речь идет о переходах, обусловленных флуктуационным полем: μ-система может испустить фотон в данный момент времени t, но может оставаться в состоянии *2* и бесконечно долго. Однако усреднением этого времени по всему ансамблю μ-систем можно вычислить *среднее время жизни μ-системы* $\bar{\tau}_{21}$ по отношению к спонтанному переходу $2 \to 1$. Суммарное время жизни всех μ-систем данного ансамбля

$$\tau_{\Sigma} = \int_0^{\infty} tA_{21}N_2(t)\,dt. \tag{4.42}$$

Подставляя в (4.42) $N_2(t)$ из (4.39), получим

$$\bar{\tau}_{21} = \frac{\tau_{\Sigma}}{N_{20}} = \frac{A_{21}}{N_{20}}\int_0^{t} tN_{20}e^{-A_{21}t}\,dt = \frac{1}{A_{21}}. \tag{4.43}$$

Таким образом, $\bar{\tau}_{21}$ — величина, обратная скорости спонтанных переходов. С учетом (4.43) выражение для мгновенной мощности (4.41) можно записать в виде

$$I_{сп}(t) = I_{сп}(0)\exp(-t/\bar{\tau}_{21}). \tag{4.44}$$

Величина A_{21} (или $\bar{\tau}_{21}$) является квантовомеханической характеристикой конкретной μ-системы. Она существенно различна для разных μ-систем и переходов между уровнями одной и той же μ-системы. Величины A_{21} зависят от квадратов матричных элементов $|d_{21}|^2$ дипольных моментов μ-системы (электрических или магнитных) и кубов частоты перехода. Квантовая электродинамика позволяет вычислить A_{21}. Не приводя здесь громоздких расчетов, дадим окончательную формулу

$$A_{21} = \frac{4|d_{21}|^2\omega_{21}^3}{3\hbar c^3}, \tag{4.45}$$

или

$$A_{21}=\frac{64\pi^4\,|\,d_{21}\,|^2}{3h\lambda_{21}^3}\approx 10^{30}\,\frac{|\,d_{21}\,|^2}{\lambda_{21}^3}\,. \tag{4.46}$$

При $\lambda_{21}\approx 0{,}5$ мкм (видимый свет) и $d_{21}\sim 1\mathrm{D}$ (1 Дебай $=10^{-18}$ ед. СГС) $A_{21}\approx 10^7\ \mathrm{с}^{-1}$, т. е. $\bar{\tau}_{21}\approx 10^{-7}$ с. Опытные данные согласуются с этими расчетами.

Таким образом, в оптической области спектра среднее время жизни системы в возбужденном состоянии для разрешенных правилами отбора спонтанных переходов (см. § 3.14) не превышает $10^{-7}-10^{-8}$ с. Если в дипольном приближении переходы запрещены ($|\,d_{21}\,|=0$), то время жизни резко возрастает (метастабильное состояние).

Наличие конечного времени жизни $\bar{\tau}_{21}$ системы в возбужденном состоянии приводит согласно соотношению неопределенностей к естественному уширению всех возбужденных состояний, имеющему порядок $\Delta E_2\sim\hbar/\bar{\tau}_{21}$ (или $\Delta\omega_2\sim\bar{\tau}_{21}^{-1}$). Это уширение называется *естественным уширением уровня*. Если нижний уровень является основным ($\bar{\tau}=\infty$), то $\Delta E_1=0$. Наличие естественного уширения уровней обусловливает *естественное уширение спектральных линий* $\Delta\omega_{\text{ест}}$. При столкновениях μ-систем между собой время жизни системы в возбужденном состоянии оказывается меньше естественного времени жизни, что вызывает дополнительное *столкновительное уширение* $\Delta\omega_{\text{ст}}$. Величина $\Delta\omega_{\text{ст}}\to 0$, если давление газа, состоящего из μ-систем, $p\to 0$.

Еще одним механизмом, приводящим к уширению спектральных линий, является уширение за счет разброса по скоростям у различных μ-систем. Этот разброс вызывает разброс частот, излучаемых ансамблем μ-систем, поскольку в соответствии с эффектом Допплера

$$\omega_{21}=\omega_{21}(0)\left(1\pm\frac{v_\mu}{c}\cos\vartheta\right), \tag{4.47}$$

где $\omega_{21}(0)$ — частота излучения покоящейся μ-системы; v_μ — скорость μ-системы; ϑ — угол наблюдения (угол между вектором скорости $\mathbf{v}_\mu$ и направлением наблюдения).

Допплеровское уширение исчезает, если принять излучение с волновым вектором $\mathbf{k}\perp\mathbf{v}_\mu$, так как в этом случае $\cos\vartheta=0$.

Величина A_{21} позволяет вычислить мощность испускания одной μ-системы:

$$I_{21}=\frac{4}{3}\,\frac{|\,d_{21}\,|^2\omega_{21}^4}{c^3}\,. \tag{4.48}$$

Интересно отметить, что в эту конечную формулу не входит $\hbar$ и она отличается от соответствующей формулы классической электродинамики лишь множителем 4. Указанное является следствием общего *принципа соответствия*, согласно которому в классическом пределе для гармонических колебаний квадраты матричных элемен-

тов преобразуются по правилу

$$|d_{21}|^2 \to \frac{1}{2}\overline{d_{21}^2(t)} \to \frac{1}{4}d_0^2, \tag{4.49}$$

где d_0 — амплитуда электрического дипольного момента *).

Ввиду статистичности спонтанного испускания оно носит шумовой характер. Говоря классическим языком, это излучение некогерентно, т. е. между фазами волн, испускаемых различными μ-системами, нет закономерной связи.

Рассмотрим теперь процессы, происходящие в ансамбле μ-систем под воздействием внешнего резонансного электромагнитного поля. Пусть на μ-систему падают фотоны, энергия которых $\hbar\omega_{21} = E_2 - E_1$ в точности равна разности энергий уровней μ-системы (рис. 4.4, *б*). Вероятность перехода из состояния *1* в состояние *2* (переход *1* → *2*) за время dt с поглощением одного фотона $\hbar\omega_{21}$ пропорциональна числу фотонов (плотности энергии поля $\rho_\omega d\omega$) и числу μ-систем $N_1(t)$, находящихся в момент времени t в нижнем состоянии:

$$dZ_{12} = B_{12}\rho_\omega N_1(t)\,dt, \tag{4.50}$$

где B_{12} — *коэффициент Эйнштейна для поглощения.*

Вероятность поглощения кванта μ-системой за единицу времени

$$W_{\text{погл}} = W_{12} = \frac{dZ_{12}}{N_1(t)\,dt} = B_{12}\rho_\omega. \tag{4.51}$$

Процессом, обратным поглощению, является процесс *индуцированного (вынужденного) испускания света.* Гипотезу о существовании в природе этого процесса впервые высказал А. Эйнштейн (1916). При этом μ-система, находящаяся в состоянии *2*, испускает вторичный фотон $\hbar\omega_{21}$, тождественный первичному фотону, вызывающему этот переход (рис. 4.4, *в*). При индуцированных переходах наряду с законом сохранения энергии выполняется закон сохранения импульса фотона (импульс вторичного фотона $\mathbf{p}_{\phi 2}$ совпадает как по величине, так и по направлению с импульсом первичного фотона $\mathbf{p}_{\phi 1}$) и закон сохранения спина (спины первичного и вторичного фотонов совпадают). Это означает, что при индуцированных переходах не только остается строго постоянной частота ω_{21}, но и сохраняются неизменными направления распространения и поляризация электромагнитной волны.

---

*) Действительно, по определению квадрата среднего значения любой физической величины с учетом условия нормировки волновой функции (3.40) (см. § 3.3) при переходе к классическому пределу

$$|d_{21}|^2 = \left|\int_V \psi_1^* \hat{d}_{21}\psi_2 d^3r\right|^2 = \frac{1}{2}\overline{d^2(t)} \left|\int_V \psi_1^*\psi_2\,dr^3\right|^2 = \frac{1}{2}\overline{d^2(t)}.$$

Если момент диполя изменяется по гармоническому закону $(d(t) = d_0\cos\omega_{21}t)$, то, учитывая, что $\overline{\cos^2\omega_{21}t} = 1/2$, получим классическую формулу для средней интенсивности спонтанного излучения диполя: $\overline{I}_{\text{сп}} = d_0^2\omega^4/3c^3$.

Число индуцированных переходов $2 \to 1$ за время dt

$$dZ_{21} = B_{21}\rho_\omega N_2(t)\,dt, \tag{4.52}$$

где B_{21} — *коэффициент Эйнштейна для индуцированного испускания.*

Вероятность индуцированного испускания кванта одной μ-системой за единицу времени

$$W_{\text{инд}} = W_{21} = \frac{dZ_{21}}{N_2(t)\,dt} = B_{21}\rho_\omega. \tag{4.53}$$

Коэффициенты B_{12} и B_{21} можно вычислить квантовомеханически с помощью теории возмущений (см. § 3.15) или определить из выражения для коэффициента A_{21}, если известна связь между коэффициентами A_{21} и B_{21}. Как следует из выражения (3.414), вероятность индуцированных переходов пропорциональна плотности энергии падающего на μ-систему излучения, времени воздействия излучения, квадрату матричного элемента дипольного момента перехода и в отличие от A_{21} не зависит от частоты перехода.

§ 4.4. ЭЙНШТЕЙНОВСКИЙ ВЫВОД ФОРМУЛЫ ПЛАНКА

Если ансамбль μ-систем поместить в термостат с температурой стенок T, то должно установиться термодинамическое равновесие между M-системой и термостатом. Кроме M-системы в термостате будет тепловое излучение, испускаемое его стенками.

Эйнштейн постулировал, что излучение, испускаемое и поглощаемое M-системой, должно быть «черным», т. е. подчиняться формуле Планка, поскольку ансамбль μ-систем находится в равновесии с окружающей средой. В соответствии с принципом микроскопической обратимости, или *принципом детального равновесия* (ПДР), число любых прямых переходов должно быть равно числу обратных переходов:

$$dZ_{21} = dZ_{12}. \tag{4.54}$$

Следовательно,

$$(A_{21} + B_{21}\rho_\omega)\,N_2(t)\,dt = B_{12}\rho_\omega N_1(t)\,dt, \tag{4.55}$$

откуда

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho_\omega}{A_{21} + B_{21}\rho_\omega}. \tag{4.56}$$

Так как равновесие носит статистический характер, т. е. является следствием симметрии флуктуационных процессов в равновесной системе относительно изменения знака времени, то отношение $N_2(t)/N_1(t)$ можно выразить также с помощью распределения Больцмана (см. § 5.1):

$$\frac{N_2(t)}{N_1(t)} = \frac{g_2}{g_1}\exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right), \tag{4.57}$$

где g_1 и g_2 — статистические веса соответственно первого и второго состояний, характеризующие степень вырождения данного уровня *).

Приравнивая выражения (4.56) и (4.57), получим

$$\frac{B_{12}\rho_\omega}{A_{21}+B_{21}\rho_\omega}=\frac{g_2}{g_1}\exp\left(-\frac{E_2-E_1}{kT}\right). \tag{4.58}$$

Отсюда

$$\rho_\omega=\frac{g_2A_{21}}{B_{12}g_1\exp[(E_2-E_1)/kT]-B_{21}g_2}. \tag{4.59}$$

Это и есть формула распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела. Из (4.59) можно найти связь между коэффициентами A_{21}, B_{12} и B_{21}.

При $T\to\infty$ плотность излучения ρ_ω также должна бесконечно возрастать, а это возможно лишь при условии, что знаменатель в выражении (4.59) равен нулю:

$$g_1B_{12}=g_2B_{21}. \tag{4.60}$$

Отсюда следует, что

$$B_{12}=(g_2/g_1)\,B_{21}. \tag{4.61}$$

Для невырожденных уровней

$$B_{12}=B_{21}, \tag{4.62}$$

т. е. коэффициенты Эйнштейна для поглощения и индуцированного испускания либо совпадают, либо отличаются на отношение статистических весов.

Подставляя (4.61) в (4.59), получим

$$\rho_\omega=\frac{g_2A_{21}}{g_1B_{12}}\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}. \tag{4.63}$$

При $\hbar\omega\ll kT$, разлагая экспоненту в ряд по степеням малой величины $\hbar\omega/kT$ и ограничиваясь двумя первыми членами разложения, из (4.63) найдем

$$\rho_\omega=\frac{g_2A_{21}}{g_1B_{12}}\frac{kT}{\hbar\omega}. \tag{4.64}$$

Сравнивая выражение (4.64) с формулой Рэлея—Джинса (4.14а), справедливой при $kT\gg\hbar\omega$, можно заключить, что

$$\frac{g_2A_{21}}{g_1B_{12}}=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}=p(\omega)\,\hbar\omega, \tag{4.65}$$

где $p(\omega)=\omega^2/\pi^2c^3$ — число типов колебаний в интервале от ω до $\omega+d\omega$ [см. формулу (4.13)].

*) В случае, когда вырождение снимается, например при наличии магнитного поля, уровень расщепляется на $g=2j+1$, где j — внутреннее квантовое число (см. гл. 6).

Подставляя (4.65) в (4.63), получим формулу Планка в виде

$$\rho_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \tag{4.66}$$

точно совпадающем с выражением (4.19).

Если не учитывать индуцированное испускание, положив в (4.59) $B_{21}=0$, то вместо формулы Планка получается формула Вина

$$\rho_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp(-\hbar\omega/kT), \tag{4.67}$$

хорошо описывающая спектр теплового излучения в области высоких частот (кривая *2*, на рис. 4.2). В этой области скорость спонтанных переходов $A_{21} \backsim \omega_{21}^3$ столь велика, что равновесие между поглощением и излучением устанавливается практически без участия индуцированных переходов, скорость которых не зависит от ω. Индуцированное испускание играет основную роль в длинноволновой области спектра, для которой спонтанные переходы можно не учитывать. Знание закономерностей индуцированного испускания важно при расчете условий самовозбуждения квантовых генераторов СВЧ- и оптического диапазонов (мазеров и лазеров). Спонтанное испускание определяет шумы этих приборов.

§ 4.5. РАССЕЯНИЕ СВЕТА СВОБОДНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Как было показано в § 3.13, в гамильтониан, описывающий взаимодействие заряженной микрочастицы с электромагнитным полем $\mathbf{A}$, кроме члена $e_i\mathbf{pA}/m_{0i}c$, характеризующего явления поглощения и испускания света частицей с массой покоя m_{0i}, зарядом e_i и импульсом $\mathbf{p}$, входит квадратичный по полю член $e_i^2A^2/2m_{0i}c^2$ [см. формулы (3.320), (3.327), (3.330)]. Этот член описывает рассеяние света заряженной частицей (рис. 4.5), которое является излучательным процессом второго порядка, так как при этом имеет место двукратное взаимодействие поля с заряженной частицей. Как видно из диаграммы Фейнмана (рис. 4.5, *б*), в точке *1* происходит поглощение частицей фотона с импульсом $\hbar\mathbf{k}$, импульс частицы становится равным $\mathbf{p}_1+\hbar\mathbf{k}$, а затем в точке *2* частица испускает фотон с импульсом $\hbar\mathbf{k}_s$. При квантовомеханическом описании рассеяния света необходимо с помощью теории возмущений (см. § 3.15) вычислить во втором приближении матричные элементы переходов, характеризующие вероятность рассеяния. В первом приближении теории возмущений эти матричные элементы равны нулю.

Рассеяние света может быть упругим, т. е. происходить без изменения частоты ω, либо неупругим, когда частота изменяется. Упругое рассеяние света атомами (молекулами) называется *рэлеевским*, а неупругое рассеяние света молекулами газа, жидкости и твердого тела—*комбинационным* (в зарубежной литературе это рас-

сеяние принято называть *рамановским* *). При комбинационном рассеянии частота рассеянного света $\omega_s = \omega \pm \omega_0$, где ω_0 — собственная частота колебаний молекулы (подробнее см. § 6.10).

В настоящем параграфе рассмотрим лишь рассеяние фотонов свободными электронами. Упругое рассеяние света свободными электронами называется *томсоновским*, а неупругое — *комптоновским*.

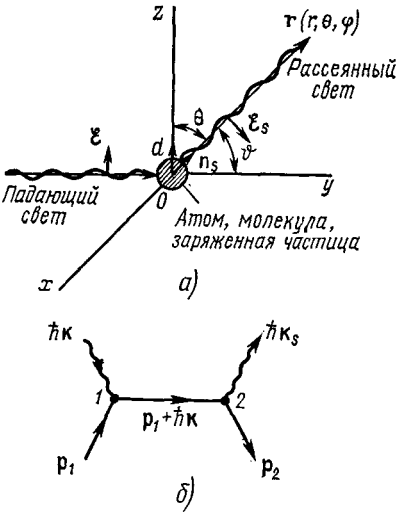


Рис. 4.5

Томсоновское рассеяние света. Для рассмотрения томсоновского рассеяния света достаточно классического подхода. Система первоначально покоящихся зарядов или один заряд, на который падает электромагнитная волна, начинает колебаться синхронно с волной и становится источниками вторичной волны. Происходит *рассеяние* первичной волны во все стороны (рис. 4.5, *а*).

Электрическое поле плоской монохроматической линейно поляризованной волны можно записать в виде

$$\overline{\mathscr{E}} = \overline{\mathscr{E}_0} \cos(\omega t - \mathbf{kr} + \varphi). \qquad (4.68)$$

Если электрон, взаимодействуя с волной, приобретает скорость, малую по сравнению со скоростью света, то силой $(e/c)[\mathbf{v}\overline{\mathscr{H}}]$, действующей на заряд со стороны магнитной составляющей электромагнитного поля, можно пренебречь по сравнению с силой $e\overline{\mathscr{E}}$. Это, кстати, означает, что заряд колеблется только вдоль $\overline{\mathscr{E}}$, а смещением за счет силы $(e/c)[\mathbf{v}\overline{\mathscr{H}}]$ относительно этого вектора можно пренебречь. Поместив заряд в начало координат ($\mathbf{r} = 0$), перепишем выражение (4.68) в виде

$$\overline{\mathscr{E}} = \overline{\mathscr{E}_0} \cos(\omega t + \varphi). \qquad (4.69)$$

С учетом уравнения Ньютона $m_{0e}\ddot{\mathbf{r}} = e\overline{\mathscr{E}}$ можно вычислить момент электрического диполя колеблющегося электрона $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ и его вторую производную:

$$\ddot{\mathbf{d}} = e^2\overline{\mathscr{E}}/m_{0e}. \qquad (4.70)$$

Интенсивность дипольного излучения в элемент телесного угла $d\Omega$ в классической электродинамике определяется выражением

$$dI_s = \frac{1}{4\pi c^3}[\ddot{\mathbf{d}}\mathbf{n}_s]^2 d\Omega = \frac{\ddot{\mathbf{d}}}{4\pi c^2} \sin^2\theta d\Omega, \qquad (4.71)$$

*) Этот вид рассеяния света был впервые открыт в 1928 г. индийским ученым Раманом в жидкостях и независимо от него советскими учеными Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом в кристаллах.

где $\mathbf{n}_s$ — единичный вектор, определяющий направление рассеяния; θ — угол между $\mathbf{d}$ и $\mathbf{n}_s$.

Подставляя (4.70) в выражение (4.71), получим

$$\frac{dI_s}{d\Omega} = \frac{e^4 [\overline{\mathscr{E}}\mathbf{n}_s]^2}{4\pi m_{0e}^2 c^3}. \tag{4.72}$$

В теории рассеяния света вводится понятие *сечения рассеяния*, которое имеет размерность площади и определяется как отношение энергии, испущенной в определенном направлении в единицу времени, к плотности потока энергии, падающего на рассеивающую систему:

$$d\sigma = \langle dI_s \rangle / \langle S \rangle, \tag{4.73}$$

где $\langle dI_s \rangle$ — усредненная интенсивность излучения; $\langle S \rangle = c\overline{\mathscr{E}}^2/4\pi$ — усредненная по времени абсолютная величина вектора Пойнтинга $\mathbf{S}$.

Подставляя (4.72) в формулу (4.73), найдем *дифференциальное сечение томсоновского рассеяния света:*

$$\frac{d\sigma_{e\mathrm{T}}}{d\Omega} = \left(\frac{e}{m_{0e}c^2}\right)^2 \sin^2\theta = r_e^2 \sin^2\theta, \tag{4.74}$$

где r_e — классический радиус электрона *) (см. § 1.1).

Видно, что сечение томсоновского рассеяния света не зависит от частоты падающего света ω. Интегрируя (4.74) по всем телесным углам $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$, т. е. в пределах от 0 до π по $d\theta$ и от 0 до 2π по азимуту φ, получим *полное сечение рассеяния*:

$$\sigma_{e\mathrm{T}} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{m_{0e}c^2}\right)^2 = \frac{8\pi}{3} r_e^2. \tag{4.75}$$

Согласно этой формуле значение $\sigma_{e\mathrm{T}}$ очень мало́: $\sigma_{e\mathrm{T}} \approx 6{,}6 \cdot 10^{-29}$ м^2. Поэтому постановка опытов по экспериментальному наблюдению томсоновского рассеяния света стала возможной только с появлением мощных источников света — лазеров. В настоящее время этот вид рассеяния используется для диагностики плазмы (см. § 11.4), поскольку количество рассеянного света I_s пропорционально концентрации n_e электронов в плазме. Так как электроны плазмы, рассеивающие свет, не являются неподвижными, а находятся в хаотическом (тепловом) движении, то и при томсоновском рассеянии света длина волны рассеянного света λ_s может отличаться от длины волны света, падающей на плазму λ, за счет эффекта Допплера:

$$\Delta\lambda = \lambda_s - \lambda = \lambda \frac{v_e}{c} \frac{\cos\alpha - \cos\beta}{1 - \frac{v_e}{c}\cos\alpha}, \tag{4.76}$$

---

*) Для неполяризованного (естественного) света, усредняя соотношение (4.71) по всем направлениям вектора $\overline{\mathscr{E}}$ в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{k}$, получим $\langle \sin^2\theta \rangle = 1 - \langle \sin^2\theta \rangle/2 = (1 + \cos^2\theta)/2$. При этом выражение (4.74) приобретет вид $d\sigma_{e\mathrm{T}}/d\Omega = r_e^2 (1 + \cos^2\theta)/2$.

где v_e — скорость электрона, а смысл углов α и β ясен из рис. 4.6. Это позволяет по изменению $\Delta\lambda$ определять температуру T_e электронов плазмы.

Комптоновское рассеяние света. Когда энергия фотона $\hbar\omega$ оказывается сравнимой с релятивистской энергией, соответствующей массе покоя электрона $m_{0e}c^2$, классическая теория рассеяния света свободными электронами перестает быть справедливой. В этом слу-

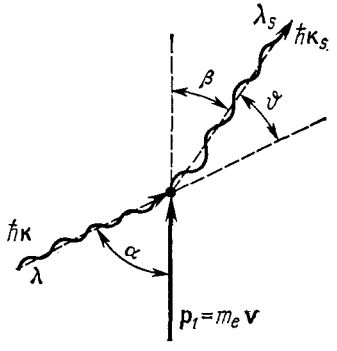


Рис. 4.6

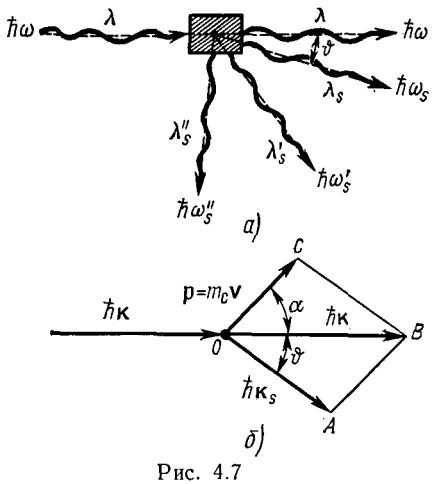


Рис. 4.7

чае рассеяние становится неупругим вследствие передачи значительной части энергии и импульса от фотона электрону (рис. 4.7, *а*). Запишем законы сохранения энергии, а также импульса фотона и электрона при комптоновском рассеянии, считая электрон до столкновения покоящимся:

$$\hbar\omega + m_{0e}c^2 = \hbar\omega_s + m_e c^2, \tag{4.77}$$

$$\frac{\vec{\hbar\omega}}{c} = \frac{\vec{\hbar\omega_s}}{c} + \vec{m_e v_e}, \tag{4.78}$$

где v_e — скорость электрона после рассеяния.

Из соотношения (4.77) вытекает, что увеличение длины волны света при рассеянии на покоящемся электроне происходит за счет передачи части энергии $\Delta E = c^2(m_e - m_{0e})$ от фотона к электрону. При этом после рассеяния $\hbar\omega_s < \hbar\omega$, т. е. $\lambda_s > \lambda$. Из векторного равенства (4.78) с учетом тригонометрических соотношений в треугольнике импульсов OAB (рис. 4.7, *б*) следует, что

$$m_e^2 v_e^2 = \left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 + \left(\frac{\hbar\omega_s}{c}\right)^2 - 2\frac{\hbar^2}{c}\omega\omega_s\cos\vartheta. \tag{4.79}$$

Преобразуем это выражение к виду

$$m_e v_e^2 c^2 = (\hbar\omega)^2 + (\hbar\omega_s)^2 - 2\hbar\omega\omega_s\cos\vartheta. \tag{4.80}$$

Из уравнения (4.77) получается, что

$$m_e c^2 = \hbar(\omega - \omega_s) + m_{0e} c^2. \tag{4.81}$$

Возведем последнее выражение в квадрат:

$$m_e^2 c^4 = \hbar^2\omega^2 + \hbar^2\omega_s^2 - 2\hbar^2\omega\omega_s + m_{0e}^2 c^4 + 2m_{0e}c^2\hbar(\omega - \omega_s). \tag{4.82}$$

Теперь вычтем (4.80) из (4.82):

$$m_e^2 c^4\left(1 - \frac{v_e^2}{c^2}\right) = m_{0e}^2 c^4 - 2\hbar^2\omega\omega_s(1 - \cos\vartheta) + 2m_{0e}c^2\hbar(\omega - \omega_s). \tag{4.83}$$

Так как $m_e^2(1 - v_e^2/c^2) \equiv m_e^2(1 - \beta^2) = m_{0e}^2$, то из (4.83) следует, что

$$(\omega - \omega_s) m_0 c^2 = \hbar\omega\omega_s(1 - \cos\vartheta), \tag{4.84}$$

или

$$(\omega - \omega_s) m_0 c^2 = 2\hbar\omega\omega_s \sin^2\frac{\vartheta}{2}. \tag{4.85}$$

Отсюда получаем

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_s = 2\Lambda \sin^2\frac{\vartheta}{2}, \tag{4.86}$$

где $\Lambda = \hbar/m_{0e}c = 2{,}426$ пм — *комптоновская длина волны*, являющаяся одним из основных естественных масштабов, свойственных микромиру.

С увеличением угла рассеяния ϑ увеличивается и $\Delta\lambda$ (рис. 4.8), что полностью согласуется с теоретической формулой (4.86).

Как следует из этой формулы, комптоновское смещение длины волны $\Delta\lambda$ одинаково для всех длин волн. Поэтому в видимой части спектра $\Delta\lambda$ составляет лишь тысячные доли процента от λ, для рентгеновского излучения средней жесткости $\Delta\lambda$ порядка 10% от λ, а для гамма-излучения $\Delta\lambda \sim \lambda$. Ширина линии связана с эффектом Допплера. С укорочением длины волны λ при $\vartheta = \text{const}$ интенсивность пика смещенной линии λ_s возрастает, а несмещенной линии, наоборот, падает (рис. 4.9, *а*). С увеличением порядкового номера Z материала рассеивателя интенсивность пика смещенной линии уменьшается (рис. 4.9, *б*), так как в металлическом рассеивателе кроме свободных и слабо связанных с ядрами электронов имеются сильно связанные электроны. Рассмотренные соотношения применимы лишь для свободных и слабо связанных электронов (когда энергия связи E_i мала́ по сравнению с $\hbar\omega$). При $E_i > \hbar\omega$ фотон не может передать энергию электрону, оторвав его от атома, и в рассеянном свете будут наблюдаться лишь фотоны с $\lambda_s = \lambda$. В обратном случае ($\hbar\omega \gg E_i$), когда энергия фотона превышает энергию связи наиболее сильно связанных электронов, несмещенные линии будут отсутствовать.

На основе релятивистской квантовой механики (см. § 3.13) можно вычислить *дифференциальное сечение комптоновского рассеяния света*. Для неполяризованного света

$$\frac{d\sigma_{e\text{K}}}{d\Omega} = r_e^2 \frac{\omega_s^2}{2\omega^2}\left(\frac{\omega}{\omega_s} + \frac{\omega_s}{\omega} - \sin^2\vartheta\right). \tag{4.87}$$

Эта *формула Клейна—Нишины* дает хорошее совпадение теоретической величины $d\sigma_{eK}/d\Omega$ с опытными данными. При $\hbar\omega \ll m_{0e}c^2$ рассеяние становится упругим ($\omega_s \to \omega$) и формула (4.87) переходит в формулу Томсона (4.74).

Анализируя выражения (4.77), (4.78), можно вывести и другие поддающиеся опытной проверке соотношения. Например, для заданного значения $\hbar\omega$ можно определить скорость *электронов отдачи* $\mathbf{v}_e$ как функцию угла α, т. е. $v_e(\alpha)$, а также получить соотношение

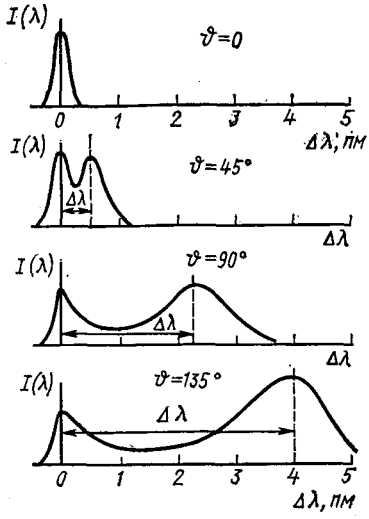


Рис. 4.8

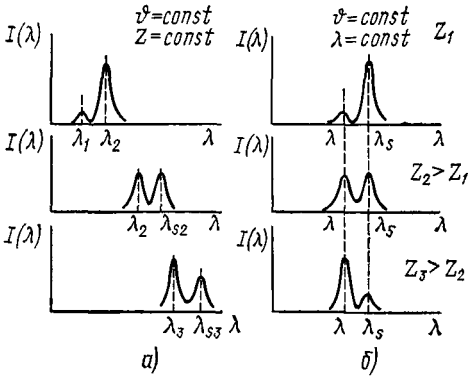
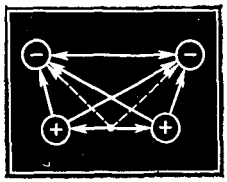


Рис. 4.9

между углами, определяющими направления вылета электрона отдачи α и рассеяния фотона ϑ, т. е. $\alpha(\vartheta)$. Опытная проверка полностью подтвердила соотношения $v_e(\alpha)$ (Комптон и Саймон), а также одновременность вылета фотона и электрона в отдельном акте рассеяния именно в тех направлениях, которые определяются соотношением $\alpha(\vartheta)$ (Ботте и Гейгер).

Таким образом, все закономерности эффекта Комптона могут быть объяснены лишь на основе квантовой теории рассеяния света, рассматривающей фотоны как сгустки энергии, обладающие импульсом $p_\Phi = \hbar\omega/c$. Классические формулы для рассеяния волн получаются из квантовых соотношений в предположении $\hbar\omega \ll m_{0i}c^2$, т. е. при условии, что массу фотона $\hbar\omega/c^2$ можно считать малой по сравнению с массой покоя частицы m_{0i}, на которой он рассеивается. Сравнительная слабость электромагнитных взаимодействий, определяемых *«константой связи»* $\alpha_{св} = e^2/\hbar c \approx 1/137$, позволяет пользоваться теорией возмущений (см. § 3.15) практически для всех явлений, относящихся к взаимодействию электронов с электромагнитным полем.

ГЛАВА 5



СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ В КЛАССИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

§ 5.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Перейдем к рассмотрению систем, состоящих из одинаковых (тождественных) частиц, т. е. частиц, обладающих одними и теми же массой, зарядом и спином. Такими частицами могут быть как элементарные частицы (фотоны, электроны, протоны, нейтроны и их античастицы), так и сложные частицы (атомы и молекулы). Если среднее расстояние $\langle r\rangle$ между частицами в системе превышает дебройлевскую длину волны данной частицы $\lambda = h/m_i v$, то система частиц ведет себя как классическая. При $\langle r\rangle \leqslant \lambda$, когда волновые функции частиц заметно перекрываются, начинают проявляться квантовые свойства тождественных частиц. При этом, как будет показано далее, частицы с целым и полуцелым спином ведут себя по-разному.

Рассмотрим вначале классический случай, когда $\langle r\rangle > \lambda$. Пусть некоторый газ, состоящий из тождественных частиц, находится в однородном и изотропном пространстве в отсутствие внешних сил, вихрей, потоков или течений. Пусть dZ — число возможных состояний некоторой группы частиц с импульсом вблизи $\mathbf{p}$ в интервале $d\mathbf{p}$ (т. е. с кинетической энергией от E до $E+dE$), а dN — число частиц, находящихся в состояниях этой группы. Тогда отношение dN/dZ есть плотность заполнения этих состояний частицами. Очевидно, в однородной и изотропной системах частиц вероятность заполнения того или иного состояния будет зависеть только от энергии частиц E и не зависеть от направления импульса частицы $\mathbf{p}$. Функция

$$f(E) = dN/dZ \tag{5.1}$$

называется *функцией распределения частиц по энергиям*.

Задача состоит в том, чтобы найти анали-

тический вид функции $f(E)$ для системы, представляющей собой газ «классических» тождественных частиц (например, электронов, атомов или молекул).

Установление стационарного распределения частиц по энергиям после прекращения воздействия на систему внешних сил происходит в результате обмена энергией и импульсами между частицами при их парных взаимодействиях (столкновениях) друг с другом *). Каждое столкновение приводит к мгновенному изменению импульсов частиц от некоторого начального значения $\mathbf{p}_1$ у первой частицы и $\mathbf{p}_2$ у второй частицы до значений, равных соответственно $\mathbf{p}_1'$ и $\mathbf{p}_2'$. Закон сохранения импульса требует, чтобы

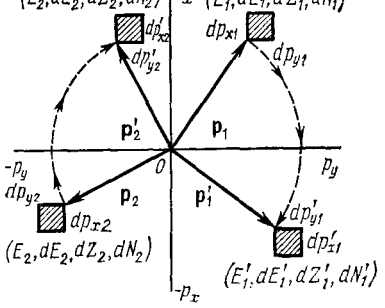


Рис. 5.1

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'. \qquad (5.2)$$

При этом энергия частиц может также измениться от E_1 и E_2 в начальном состоянии до E_1' и E_2' после столкновения, но так, чтобы все эти четыре значения удовлетворяли закону сохранения энергии:

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'. \qquad (5.3$$

Будем называть классом столкновений такие столкновения, которые переводят пару частиц из двух заданных групп состояний dZ_1 и dZ_2 в две другие заданные группы состояний dZ_1' и dZ_2' (рис. 5.1) Одному и тому же значению суммарной энергии двух частиц $E = E_1 + E_2$ может соответствовать много различных классов столкновений, причем чем больше число возможных состояний частицы, тем шире класс столкновений.

Обозначим через $\delta\nu$ число столкновений данного класса. Поскольку здесь рассматриваются частицы, подчиняющиеся классическим законам, вероятность нахождения частицы в любом из состояний dZ_1' или dZ_2' не зависит от того, занято или свободно это состояние (нет никаких принципов запрета!). Поэтому число столкновений для «классических» частиц будет пропорционально полному числу конечных состояний и числу частиц, находившихся в начальных состояниях

$$\delta\nu = A_{1,2 \to 1',2'}\, dN_1\, dN_2\, dZ_1' dZ_2', \qquad (5.4$$

где $A_{1,2 \to 1',2'}$ — коэффициент пропорциональности, зависящий от класса столкновения.

Каждому классу прямых столкновений следует сопоставить класс обратных столкновений, при которых число столкновений

$$\delta\nu' = A_{1',2' \to 1,2}\, dN_1'\, dN_2'\, dZ_1\, dZ_2. \qquad (5.5$$

*) Если частицы электрически заряжены или обладают не равными нулю спинами, то парные взаимодействия не обязательно должны носить характер соударения биллиардных шаров. При этом основную роль играют электромагнитные взаимодействия между частицами.

Можно показать, что для многих типов парных взаимодействий

$$A_{1,2\to 1',2'} = A_{1',2'\to 1,2}. \tag{5.6}$$

При этом согласно *принципу детального равновесия* (ПДР) число каких-либо прямых переходов в стационарном состоянии системы должно равняться числу обратных переходов. ПДР иначе может быть назван *принципом микроскопической обратимости*. Согласно этому принципу каждому процессу можно сопоставить в точности обратный ему процесс, и число тех и других процессов в единицу времени должно быть одинаковым (см. § 4.4). Приравняв выражения (5.4) и (5.5) с учетом (5.6), получим

$$dN_1\, dN_2\, dZ_1'\, dZ_2' = dN_1'\, dN_2'\, dZ_1\, dZ_2, \tag{5.7}$$

т. е.

$$\frac{dN_1}{dZ_1}\frac{dN_2}{dZ_2} = \frac{dN_1'}{dZ_1'}\frac{dN_2'}{dZ_2'}. \tag{5.8}$$

В соответствии с (5.1) можно написать

$$f(E_1) f(E_2) = f(E_1') f(E_2'), \tag{5.9}$$

где E_1 и E_2, E_1' и E_2'—любые пары значений энергии, удовлетворяющие условию (5.3).

Учитывая закон сохранения энергии (5.3), соотношение (5.9) можно записать в виде

$$f(E_1) f(E_2) = \text{const}, \tag{5.10}$$

если

$$E_1 + E_2 = \text{const}. \tag{5.11}$$

Отсюда получим

$$\ln f(E_1) + \ln f(E_2) = \text{const}. \tag{5.12}$$

Продифференцируем выражения (5.11) и (5.12) по E:

$$\frac{1}{f(E_1)}\frac{df(E_1)}{dE_1}dE_1 + \frac{1}{f(E_2)}\frac{df(E_2)}{dE_2}dE_2 = 0,$$

$$dE_1 + dE_2 = 0. \tag{5.13}$$

Введем в систему (5.13) некоторую произвольную постоянную $\varkappa$, умножив на $\varkappa$ второе уравнение (5.13) и сложив результат с первым уравнением. Тогда

$$\left(\frac{1}{f(E_1)}\frac{df(E_1)}{dE_1} + \varkappa\right) dE_1 + \left(\frac{1}{f(E_2)}\frac{df(E_2)}{dE_2} + \varkappa\right) dE_2 = 0. \tag{5.14}$$

Постоянную $\varkappa$ можно подобрать так, чтобы выражение в первой скобке равнялось нулю. При этом в соответствии с (5.14) выражение во второй скобке также будет равно нулю. Но это означает, что при любом значении энергии E

$$\frac{1}{f(E)}\frac{df(E)}{dE} = -\varkappa. \tag{5.15}$$

Отсюда следует, что функция распределения «классических» частиц по энергиям имеет следующий окончательный вид:

$$f(E)=\frac{dN}{dZ}=C\exp(-\varkappa E), \tag{5.16}$$

где C — параметр, не зависящий от E.

Это распределение (при $\varkappa=1/kT$) называется *каноническим распределением* или *распределением Гиббса* (Д. Гиббс, 1901). В частном случае, когда полная энергия каждой из частиц газа сводится лишь к кинетической энергии K поступательного движения (например, одноатомный идеальный газ, колебательные и вращательные степени свободы у атомов отсутствуют),

$$E=K=\frac{m_i}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2). \tag{5.17}$$

Число возможных состояний dZ при этом пропорционально объему $dv_x\,dv_y\,dv_z$ в пространстве скоростей (v_x, v_y, v_z). Выражение (5.16) для этого частного случая можно записать в виде

$$dN=C'\exp\left[-\frac{m_i\varkappa}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\right]dv_x\,dv_y\,dv_z, \tag{5.18}$$

где C' определяется из условия нормировки:

$$\begin{aligned}C'\int_{-\infty}^{\infty}\int\int\exp\left[-\frac{m_i\varkappa}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\right]dv_x\,dv_y\,dv_z=\\ =C'\left[2\int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{m_i\varkappa}{2}v_x^2\right)dv_x\right]^3=\\ =8C'\left[\sqrt{\frac{2}{m_i\varkappa}}\int_0^{\infty}e^{-\xi^2}\,d\xi\right]^3=N_0.\end{aligned} \tag{5.19}$$

Здесь N_0 — полное число частиц в системе (например, атомов в данном объеме).

Учитывая, что $\int_0^{\infty}\exp(-\xi)^2\,d\xi=\sqrt{\pi}/2$, получим

$$C'\left(\frac{2\pi}{m_i\varkappa}\right)^{3/2}=N_0. \tag{5.20}$$

Отсюда

$$C'=N_0\left(\frac{m_i\varkappa}{2\pi}\right)^{3/2}. \tag{5.21}$$

Если система частиц находится в равновесном состоянии при температуре T, то средняя кинетическая энергия поступательного движения частицы

$$\langle m_i v^2\rangle/2=3kT/2. \tag{5.22}$$

По определению среднего

$$\frac{1}{2} m_i \langle v^2 \rangle = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m_i v^2 \, dN_v}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} dN_v} =$$

$$= \frac{\frac{m_i}{2} \iiint\limits_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \exp\left[-\frac{m_i \varkappa}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_x \, dv_y \, dv_z}{\iiint\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{m_i \varkappa}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_x \, dv_y \, dv_z}. \quad (5.23)$$

Знаменатель выражения (5.23) согласно (5.19) равен $(2\pi/m_i\varkappa)^{3/2}$, а числитель — взятой со знаком минус производной по параметру $\varkappa$ от знаменателя, т. е. $(2\pi/m_i)^{3/2}(3/2)(1/\varkappa)^{5/2}$. Таким образом, с учетом (5.22) получим

$$\varkappa = 1/kT. \quad (5.24)$$

Распределение (5.18) приобретает окончательный вид:

$$dN = N_0 \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_i}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \, dv_x \, dv_y \, dv_z. \quad (5.25)$$

Это так называемое *распределение Максвелла* (Дж. Максвелл, 1860). Из (5.25) видно, что для каждой из декартовых осей x, y, z распределение носит гауссовский характер (рис. 5.2, *а*). Вводя

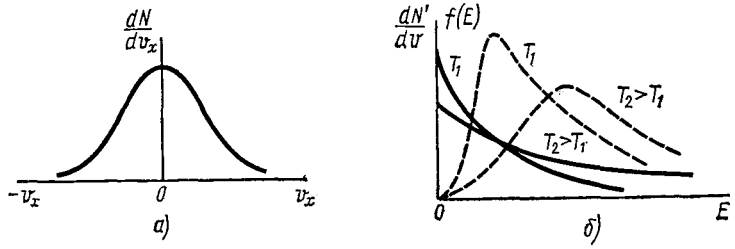


Рис. 5.2

наиболее вероятную скорость движения $u = (2kT/m_i)^{1/2}$ и учитывая, что $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, распределение (5.25) можно записать в более компактном виде:

$$dN = N_0 (u\sqrt{\pi})^{-3} e^{-v^2/u^2} \, dv_x \, dv_y \, dv_z. \quad (5.26)$$

Заменим теперь элемент пространства скоростей $dv_x \, dv_y \, dv_z$ на объем этого пространства, соответствующий интервалу скоростей от v до $v + dv$ и любым их направлениям. Иными словами, нужно проинтегрировать выражение (5.26) по всем телесным углам. Объем

шарового слоя в пространстве с радиусами v и $v+dv$ равен $4\pi v^2\,dv$. Отсюда

$$dN' = 4\pi N_0 (u\sqrt{\pi})^{-3} e^{-v^2/u^2} v^2\,dv. \qquad (5.27)$$

На рис. 5.2, *б* сплошные кривые соответствуют двум значениям параметра $\varkappa = (kT)^{-1}$ зависимости (5.16), а пунктирные — соотношению (5.27). Максимумы на кривых характеризуют наиболее вероятную энергию частиц в системе при данной температуре T, которая с ростом T согласно (5.27) смещается в область бóльших энергий.

§ 5.2. ПРИНЦИП НЕРАЗЛИЧИМОСТИ ТОЖДЕСТВЕННЫХ МИКРОЧАСТИЦ. ПРИНЦИП ЗАПРЕТА ПАУЛИ

В отличие от «классических» частиц в квантовой механике тождественные микрочастицы принципиально нельзя пронумеровать — они неразличимы. Эта неразличимость, «обезличка» квантовых микрочастиц обусловливает появление качественно новых явлений и свойств в системах частиц, которые не были известны в классической статистике. В гл. 3 были рассмотрены решения уравнения Шредингера для одной частицы, например, для атома водорода, в котором вокруг ядра движется только один электрон. Для того чтобы перейти к квантовомеханическому описанию атомов с двумя и бóльшим числом электронов (многоэлектронные атомы), а также молекул, состоящих из двух и более атомов, необходимо выяснить свойства коллективов тождественных квантовых микрочастиц.

Возьмем для простоты квантовую систему, состоящую из двух одинаковых микрочастиц, расстояние между которыми $\langle r\rangle \leqslant \lambda = h/m_i v$. Состояние этой системы описывается волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\, t)$, зависящей от координат $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ обеих частиц. Функция распределения этих частиц

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\,\Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \qquad (5.28)$$

определяет плотность вероятности локализации первой частицы около точки $\mathbf{r}_1$, а второй — около точки $\mathbf{r}_2$. Ограничимся рассмотрением двух слабо взаимодействующих частиц, для которых потенциальную энергию можно записать в виде трех членов:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = U_1(\mathbf{r}_1) + U_2(\mathbf{r}_2) + \delta U_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \qquad (5.29)$$

где $U_1(\mathbf{r}_1) = U_2(\mathbf{r}_2) = U(\mathbf{r})$ — соответственно потенциальная энергия первой и второй тождественных микрочастиц во внешнем поле; $\delta U_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — их взаимная потенциальная энергия, причем $\delta U_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \ll U_1(\mathbf{r}_1)$ и $U_2(\mathbf{r}_2)$.

Полная энергия системы

$$E \approx E_1 + E_2 = E_a + E_b, \qquad (5.30)$$

где E_a и E_b — энергии частиц в квантовых состояниях a и b.

При сделанных допущениях можно показать, что решением уравнения Шредингера

$$\tilde{\Delta}\Psi_0 + \frac{2m_i}{\hbar^2}[E - U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]\Psi_0 = 0, \tag{5.31}$$

где

$$\tilde{\Delta} = \Delta_1 + \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}, \tag{5.32}$$

для системы двух слабо взаимодействующих частиц является волновая функция $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, представляющая собой произведение функций $\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)$ и $\psi_{0b}(\mathbf{r}_2)$, зависящих лишь от координат отдельных частиц:

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\psi_{0b}(\mathbf{r}_2). \tag{5.33}$$

Индекс a означает, что первая частица находится в квантовом состоянии a (с энергией E_a), а вторая — в состоянии b (с энергией E_b). Подстановка (5.33) в (5.31) позволяет разделить переменные и получить два независимых уравнения Шредингера:

$$\Delta_1\psi_{0a}(\mathbf{r}_1) + \frac{2m_i}{\hbar^2}[E_{a1} - U(\mathbf{r}_1)]\psi_{0a}(\mathbf{r}_1) = 0, \tag{5.34}$$

$$\Delta_2\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) + \frac{2m_i}{\hbar^2}[E_{b1} - U(\mathbf{r}_2)]\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) = 0. \tag{5.35}$$

Если функция $\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)$ является одним из решений уравнения Шредингера (5.34), соответствующих значению энергии $E_1 = E_a$, то функция $\psi_{0a}(\mathbf{r}_2)$ будет также решением уравнения Шредингера (5.35) при $E_2 = E_a$. Точно так же волновая функция $\psi_{0b}(\mathbf{r}_1)$ будет решением уравнения Шредингера (5.34) при $E_1 = E_b$. Отсюда следует, что решением уравнения Шредингера (5.31) будет как волновая функция $\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\psi_{0b}(\mathbf{r}_2)$, так и волновая функция $\psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\psi_{0b}(\mathbf{r}_1)$, различающиеся перестановкой координат $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$. Это свойство решения уравнения Шредингера для системы тождественных микрочастиц называется *перестановочным вырождением*. Оно характерно как для системы двух тождественных частиц, так и для системы многих тождественных частиц (и не только слабо взаимодействующих!).

Общее решение уравнения Шредингера с учетом перестановочного вырождения для системы частиц представляет собой линейную комбинацию частных решений:

$$\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_1\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) + C_2\psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\psi_{0b}(\mathbf{r}_1), \tag{5.36}$$

где C_1 и C_2 — произвольные коэффициенты, определяемые из условий нормировки.

Для тождественных частиц в любом состоянии, любом внешнем поле вероятность локализации первой частицы в объеме $d\tau_1$ вблизи точки $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}'$ и второй частицы в объеме $d\tau_2$ вблизи точки $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}''$, а также вероятность локализации первой частицы в объеме $d\tau_2$, а второй частицы в объеме $d\tau_1$ одинакова. Это утверждение называется *принципом тождественности* или *принципом неразличимости частиц*. Принцип неразличимости не может быть формально выведен

из каких-либо положений квантовой механики, сформулированных в предыдущих главах. Он принимается за аксиому и математически может быть выражен для двух частиц в виде

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = W(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \tag{5.37}$$

Для системы из любого числа тождественных частиц можно записать

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_m, \mathbf{r}_{m+1}, \ldots) = W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_{m+1}, \mathbf{r}_m, \ldots). \tag{5.38}$$

Этот принцип справедлив не только для стационарных состояний с волновой функцией $\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, не зависящей от времени, но и для суперпонированных состояний с волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$:

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = W(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t), \tag{5.39}$$

или

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t)|^2. \tag{5.40}$$

Для выполнения этого условия имеются две возможности:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t), \tag{5.41}$$

или

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t), \tag{5.42}$$

т. е. перестановка $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ либо вообще не изменяет вида волновой функции, либо изменяет лишь ее знак. Это означает, что волновые функции, удовлетворяющие принципу неразличимости, должны быть *симметричными* или *антисимметричными* по отношению к перестановке координат частиц. Симметричные Ψ_C и антисимметричные Ψ_A волновые функции представляют собой некоторые частные классы математических функций. Следовательно, принцип неразличимости тождественных микрочастиц сужает класс функций, которые, будучи решениями уравнения Шредингера, могут удовлетворять физическому смыслу рассматриваемых закономерностей.

Для квантовой системы, состоящей из двух частиц, волновая функция (5.36), соответствующая стационарному состоянию, будет удовлетворять принципу неразличимости лишь при условии $C_1 = \pm C_2$, т. е. выражение (5.36) будет иметь вид

$$\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\,\psi_{0b}(\mathbf{r}_1). \tag{5.43}$$

Здесь знак плюс соответствует Ψ_C, а знак минус Ψ_A.

С учетом условия нормировки волновую функцию (5.43) можно записать следующим образом:

$$\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\,\psi_{0b}(\mathbf{r}_1)]. \tag{5.44}$$

Физический смысл формул (5.43) и (5.44) следует толковать как сложное, суперпонированное (не во времени, а в пространстве!) квантовое состояние, которому соответствует *одновременное* нахождение любой из двух частиц в состояниях a и b. Таким образом,

вид волновой функции позволяет говорить о «наличии» частиц в стационарных состояниях с энергиями E_a и E_b, о «занятии» частицами этих состояний, но не позволяет «поместить» каждую из частиц в отдельное состояние, «распределить» их по отдельным состояниям. Возникает некоторая «обезличка» частиц, которая как бы «размазывает» частицу по всей области пространства, отвечающей состояниям a и b. Важно отметить, что такая «обезличка» свойственна системам, состоящим не только из двух слабо взаимодействующих тождественных частиц, но также из любого числа тождественных частиц, при любых взаимодействиях между ними. Разница между слабо и сильно взаимодействующими частицами состоит лишь в том, что при слабом взаимодействии (точнее в отсутствие взаимодействия) энергия системы в симметричном и антисимметричном состояниях одинакова ($E_C = E_A$), а с учетом взаимодействия частиц она уже не равна сумме энергий всех частиц и различна в симметричном и антисимметричном состояниях ($E_C \neq E_A$).

Линейная комбинация Ψ_C и Ψ_A не является ни симметричной, ни антисимметричной волновой функцией. Переход системы тождественных частиц из состояний, описываемых волновой функцией Ψ_C, в состояния, описываемые волновой функцией Ψ_A, невозможен, так как при таком переходе полная волновая функция представляла бы собой суперпозицию $\Psi_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ и $\Psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, т. е. не удовлетворяла бы принципу неразличимости. Следовательно, этот принцип не разрешает переход частиц из симметричных состояний в антисимметричные и наоборот. При этом необходимо иметь в виду, что кроме трех пространственных координат у микрочастиц имеется четвертая степень свободы — спиновая координата s. С учетом спина полная волновая функция системы из двух частиц может быть записана в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1', s_2'', t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\,\chi(s_1', s_2''), \tag{5.45}$$

где $\chi(s_1', s_2'')$ — спиновая волновая функция; s_1 и s_2 — проекции спиновых моментов (в единицах $\hbar$) первого и второго электронов на некоторое преимущественное направление.

Принцип неразличимости требует, чтобы

$$W_s(s_1', s_2'') = W_s(s_1'', s_2'), \tag{5.46}$$

т. е. вероятность обнаружения первого электрона в состоянии с проекцией спина s_1', а второго — в состоянии с проекцией спина s_2'' должна быть равна вероятности нахождения первого электрона в состоянии с проекцией спина s_1'', а второго — в состоянии s_2'. При этом спиновые волновые функции могут быть либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к перестановке спиновых координат обеих частиц:

$$\chi(s_1', s_2'') = \chi(s_1'', s_2'), \tag{5.47}$$

$$\chi(s_1', s_2'') = -\chi(s_1'', s_2'). \tag{5.48}$$

Для системы, содержащей более двух тождественных частиц, волновая функция $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_k, s_1', s_2'', \ldots, s_k^{(k)})$ может быть

выражена как сумма произведений волновых функций $\psi_0(\mathbf{r}_i)$ от пространственных координат на волновые функции от спиновых координат $\chi(s^{(i)})$. Если спин частицы равен $\hbar/2$ ($s=1/2$), то возможны только две его проекции на преимущественное направление (см. § 3.13). При $s>1/2$ (например. 1; 3/2; 2; 5/2 и т. д.) число проекций спина будет иное, но всегда равное $2s+1$.

Таким образом, с учетом всех четырех степеней свободы системы тождественных микрочастиц любой природы всегда находятся в состоянии с одним и тем же типом симметрии. Частицы с целым спином (*частицы Бозе*, или *бозоны*) принадлежат к классу *симметричных частиц*, а частицы с полуцелым спином (*частицы Ферми*, или *фермионы*)—к классу антисимметричных частиц. Бозонами являются фотоны, π-мезоны, дейтоны ($_1D^2$), α-частицы ($_2He^4$), а также другие сложные частицы, содержащие четное число фермионов. Электроны, протоны, нейтроны и любые сложные частицы, содержащие нечетное число их (например, $_2He^3$), являются фермионами. Для этих частиц из принципа неразличимости вытекает *принцип Паули* (В. Паули, 1925).

Для системы, состоящей из двух тождественных слабо взаимодействующих частиц, волновая функция

$$\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1', s_2'') = [\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\psi_{0b}(\mathbf{r})]\chi(s_1', s_2''). \quad (5.49)$$

При одинаковых спиновых числах обеих частиц, т. е. при параллельной ориентации спинов волновая функция $\chi(s_1', s_2'')$ будет симметричной по отношению к перестановке спиновых координат двух частиц (такая спиновая волновая функция может быть обозначена χ_{++} или χ_{--}).

Если речь идет о фермионах, то полная волновая функция Ψ стационарного состояния системы должна быть антисимметричной по отношению к перестановке всех координат двух частиц (включая спиновые). Поэтому при симметричной спиновой волновой функции $\chi(s_1', s_2'')$ координатная волновая функция должна быть антисимметричной [минус в квадратных скобках выражения (5.49)]. Если при этом у обеих частиц совпадают также квантовые числа, определяющие вид их функций распределения по координатам, т. е. $\psi_{0a}=\psi_{0b}$, то координатная часть волновой функции обращается в нуль. Следовательно, такое распределение двух тождественных частиц—фермионов по квантовым состояниям, при котором оба квантовых состояния (a и b) одинаковы и заняты электронами с одинаковой ориентацией спинов, не осуществляется в природе (*запрет Паули*). При симметричной спиновой волновой функции (спины параллельны) фермионы могут находиться лишь в состояниях, отличающихся координатными квантовыми числами ($a\neq b$). В случае бозонов (плюс в квадратных скобках) запрет Паули снимается: любое число бозонов может находиться в одном и том же квантовом состоянии и иметь параллельные спины.

Рассмотренные закономерности легко обобщаются на систему, состоящую из N одинаковых микрочастиц, взаимодействием между которыми можно пренебречь. Пусть $p_1, p_2, \ldots, p_N$—номера состоя-

ний (для двух частиц их обозначали a и b), в которых могут находиться отдельные частицы (среди них могут оказаться и одинаковые). Совокупность всех трех пространственных координат (x, y, z) и проекции спина s у каждой частицы условно обозначим через ζ (спин-орбитальная координата). Тогда для системы бозонов симметричная волновая функция $\Psi_{0C}(\zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_N)$ выразится как сумма произведений спин-орбитальных волновых функций $\psi_{p_1}(\zeta_1)$, $\psi_{p_2}(\zeta_2)$, ..., $\psi_{p_N}(\zeta_N)$, причем суммирование должно производиться по всем возможным перестановкам индексов состояний $p_1, p_2, \ldots, p_N$. Очевидно, такая сумма будет обладать свойством симметричной волновой функции. При этом числа заполнений одночастичных спин-орбитальных состояний могут быть произвольными.

Для системы из N частиц Ферми антисимметричная волновая функция Ψ_{0A} может быть записана в виде определителя (*определитель Слейтера*):

$$\Psi_{0A} = C_A \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\zeta_1)\, \psi_{p_1}(\zeta_2) \ldots \psi_{p_1}(\zeta_N), \\ \psi_{p_2}(\zeta_1)\, \psi_{p_2}(\zeta_2) \ldots \psi_{p_2}(\zeta_N), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_{p_N}(\zeta_1)\, \psi_{p_N}(\zeta_2) \ldots \psi_{p_N}(\zeta_N), \end{vmatrix} \tag{5.50}$$

где C_A — нормировочный множитель.

Если спин-орбитали $\psi_p(\zeta)$ ортонормированы, то $C_A = (N!)^{-1/2}$. Перестановка двух частиц, соответствующая перестановке двух столбцов детерминанта, приводит, как известно, к изменению его знака, т. е. такой определитель действительно является антисимметричной волновой функцией. Если среди номеров $p_1, p_2, \ldots, p_N$ есть два одинаковых, то две строки детерминанта окажутся одинаковыми и он тождественно обратится в нуль. Таким образом, наиболее общая формулировка принципа Паули для фермионов следующая: в системе из N фермионов (например, электронов) каждое одночастичное спин-орбитальное состояние $\psi_{p_i}(\zeta_i)$ может быть занято только одним фермионом (например, одним электроном). Иными словами, два фермиона с одинаковыми спинами не могут подойти близко друг к другу, т. е. оказаться в одной ячейке $(2\pi\hbar)^3$ квантованного (p, q)-пространства, если волновые функции их сильно перекрываются. Движение фермионов согласно принципу запрета Паули оказывается определенным образом коррелированным, между частицами возникают некоторые особые взаимодействия, не сводящиеся к каким-либо известным из классической физики силам (подробнее см. § 5.4). Конечно, в разных удаленных друг от друга квантовых системах (атомах, молекулах и т. д.), когда волновые функции частиц не перекрываются или слабо перекрываются, фермионы могут находиться в одном и том же спин-орбитальном квантовом состоянии.

§ 5.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРМИ И БОЗЕ

Статистика Ферми — Дирака. Теперь можно вывести распределения по энергиям для квантовых микрочастиц, подчиняющихся или не подчиняющихся принципу Паули. Релятивистская квантовая меха-

ника показывает, что статистика, которой подчиняются частицы, однозначно связана с их спином. Как и при выводе распределения Максвелла (см. § 5.1), будем считать, что стационарное распределение устанавливается в результате парных взаимодействий между частицами. Рассмотрим сначала частицы Ферми.

Число столкновений $\delta\nu$ некоторого класса таких частиц будет пропорционально числам частиц dN_1, dN_2 в начальных состояниях и числам свободных конечных состояний $dZ_1'^*$, $dZ_2'^*$, так как принцип Паули запрещает переходы частиц в уже занятые конечные состояния dN_1', dN_2':

$$\delta\nu = A_{1,\,2\,\to\,1',\,2'}\, dN_1\, dN_2\, dZ_1'^*\, dZ_2'^*, \tag{5.51}$$

где $dZ_1'^* = dZ_1' - dN_1'$; $dZ_2'^* = dZ_2' - dN_2'$.

Число обратных столкновений

$$\delta\nu = A_{1',\,2'\,\to\,1,\,2}\, dN_1'\, dN_2'\, dZ_1^*\, dZ_2^*, \tag{5.52}$$

где $dZ_1^* = dZ_1 - dN_1$; $dZ_2^* = dZ_2 - dN_2$.

Приравнивая выражения (5.51) и (5.52), получим

$$\frac{dN_1}{dZ_1^*}\,\frac{dN_2}{dZ_2^*} = \frac{dN_1'}{dZ_1'^*}\,\frac{dN_2'}{dZ_2'^*}. \tag{5.53}$$

С учетом закона сохранения энергии при парных столкновениях, который справедлив для частиц любой природы, можно записать

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'. \tag{5.54}$$

Повторив те же рассуждения, что и в § 5.1, получим

$$\frac{dN}{dZ^*} = \frac{dN}{dZ - dN} = C'' \exp(-\varkappa E), \tag{5.55}$$

откуда

$$f_F(E) = \frac{dN}{dZ} = \frac{1}{C'''e^{\varkappa E} + 1}, \tag{5.56}$$

где $C''' = 1/C''$ — коэффициент, не зависящий от E, который может быть определен аналогично C' в § 5.1.

При условии, что во всем рассматриваемом интервале энергий число частиц много меньше числа имеющихся состояний ($dN \ll dZ$), функция Ферми (5.56) переходит в классическое распределение Гиббса (5.16), где параметр $\varkappa = 1/kT$. Следовательно, и выражение (5.56) можно записать в виде

$$f_F(E) = \frac{1}{C''' \exp(E/kT) + 1}. \tag{5.57}$$

Обычно коэффициент C''' записывают в виде

$$C''' = \exp(-E_F/kT), \tag{5.58}$$

где E_F — постоянная для данной квантовой системы величина, называемая *химическим потенциалом*, или *уровнем Ферми*.

С учетом формулы (5.58) функция распределения (5.57) записывается в виде

$$f_F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}. \tag{5.59}$$

Это распределение микрочастиц по энергиям называется *распределением Ферми* (или *распределением Ферми—Дирака*) *). В случае $E_F > 0$ химический потенциал имеет простой физический смысл: при $E = E_F$

$$f_F(E_F) = dN/dZ = 1/2. \tag{5.60}$$

Таким образом, E_F—энергия системы, при которой плотность заполнения состояний равна 1/2. При $E > E_F$ $(dN/dZ) < 1/2$, а при $E < E_F$ $(dN/dZ) > 1/2$. Величина E_F может быть определена из условия нормировки функции распределения:

$$\int_0^\infty f_F(E)\, dZ_E = N_0, \tag{5.61}$$

где N_0—полное число частиц в системе.

Для электронов проводимости в кубическом кристалле объемом 1 м^3 число квантовых состояний $g(E)\,dE$ в интервале энергий от E до $E+dE$ с учетом спина частицы равно [см. формулу (8.28)]:

$$dZ_E = g(E)\, dE = (4\pi/h^3)\,(2m_i)^{3/2}\sqrt{E}\, dE. \tag{5.62}$$

Подставив выражение (5.62) в (5.61), получим

$$E_F = \frac{h^2}{8m_i e_i}\left(\frac{3N_0}{\pi}\right)^{2/3}. \tag{5.63}$$

Например, для системы электронов в металлах ($N_0 \sim 10^{28}$ м$^{-3}$) $E_F = 3 \div 15$ эВ.

Наибольшее различие между максвелловским и фермиевским распределениями имеется при почти полном заполнении квантовых состояний ($dN \approx dZ$). Как видно из выражения (5.56), при этом $C''' = \exp(-E_F/kT) \ll 1$, т. е.

$$E_F \gg kT. \tag{5.64}$$

При комнатной температуре $kT \approx 0{,}01$ эВ, при $T = 3000$ К $kT \approx 0{,}25$ эВ (1 эВ $\sim$ 11 600 К). Поэтому условие (5.64) всегда выполняется для системы электронов в металлах. Это так называемый случай *сильно вырожденного газа*. Вид функции $f_F(E)$ приведен на рис. 5.3, *а*. Для энергии $E < E_F$ при $|E - E_F| \gg kT$ $\exp[(E - E_F)/kT] \to 0$, т. е. $f_F(E) \to 1$. Для энергии $E > E_F$ при $|E - E_F| \gg$

*) Статистика Ферми—Дирака была предложена в 1926 г. Э. Ферми предложил ее для электронов, а П. Дирак обобщил, выяснив связь этой статистики с квантовой механикой.

$\gg kT$ $\exp[(E-E_F)/kT] \to \infty$, т. е. $f_F(E) \to 0$. Резкий спад функции $f_F(E)$ приходится на узкий интервал энергий, в котором $(E-E_F) \approx \approx kT$. На рис. 5.3, *б* приведена функция dN/dE, характеризующая плотность заполнения состояний:

$$\frac{dN}{dE} = g(E) f_F(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_i)^{3/2} \frac{\sqrt{E}}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}. \qquad (5.65)$$

Статистика Бозе — Эйнштейна. В случае бозонов наличие одной из частиц в некотором состоянии создает для другой частицы повышенную вероятность попадания в это же состояние. Эта способность частиц Бозе к ассоциации, т. е. к переходу в наиболее населенные состояния для фотонов, связана, например, с процессом индуцированного испускания (см. § 4.3). С учетом этого явления число прямых столкновений

$$\delta\nu = A_{1,2 \to 1',2'} dN_1 \, dN_2 \, dZ_1'^{**} dZ_2'^{**}, \qquad (5.66)$$

где $dZ_1'^{**} = dZ_1' + dN_1'$; $dZ_2'^{**} = dZ_2' + dN_2'$.

Число обратных столкновений

$$\delta\nu' = A_{1',2' \to 1,2} dN_1' dN_2' dZ_1^{**} dZ_2^{**}, \qquad (5.67)$$

где $dZ_1^{**} = dZ_1 + dN_1$; $dZ_2^{**} = dZ_2 + dN_2$.

Приравнивая выражения (5.66) и (5.67) и повторяя предыдущие рассуждения, получим

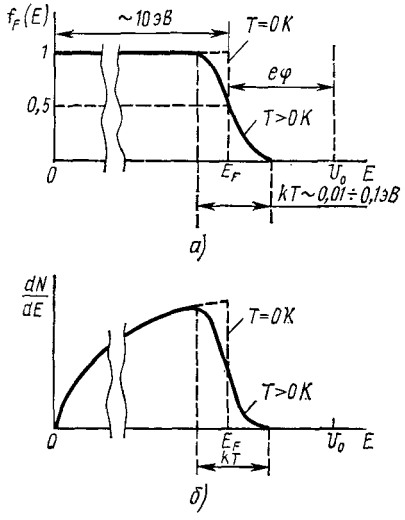


Рис. 5.3

$$f_B(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_B}{kT}} - 1}. \qquad (5.68)$$

Здесь E_B — химический потенциал системы бозонов, определяемый из условия нормировки функции $f_B(E)$.

Для частиц, число которых не постоянно (фотоны, фононы и т. д.), $E_B = 0$. Сравнивая (5.68) с формулами (4.20) и (4.66), видим, что при $E_B = 0$ $f(E_i) = \langle n \rangle_{\omega_i}$, где i — номер состояния частицы; $\langle n \rangle_{\omega_i}$ — среднее число частиц в данном состоянии.

Если бы выполнялось условие $E_B > 0$, то при $E_i = E_B$ $\exp[(E_i - E_B)/kT] = 1$ и $f_B \equiv \langle n \rangle_{\omega_i} \to \infty$. При $E_B < 0$ для некоторых состояний i величина $\langle n \rangle_{\omega_i}$ была бы отрицательной, что невозможно исходя из физического смысла функции $f_B(E_i)$. Полагая $E_B = 0$ и

$E=\hbar\omega$, функцию (5.68) можно переписать в виде

$$\langle n\rangle_\omega=\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}, \tag{5.69}$$

что совпадает с выражением (4.20) для среднего числа фотонов в данном типе колебаний. При $\hbar\omega\ll kT$ из формулы (5.69) следует, что

$$\langle n\rangle_\omega\approx kT/\hbar\omega. \tag{5.70}$$

Если в (5.69) пренебречь индуцированными переходами, т. е. единицей по сравнению с экспонентой (что возможно при $\hbar\omega\gg kT$), то эта формула перейдет в каноническое распределение (5.16) (см. § 5.1).

При низкой температуре газ из бозонов имеет свойство конденсироваться. С этим связаны, например, явления сверхтекучести жидкого гелия, конденсации экситонов в «капли» в полупроводниках и т. д. (см. гл. 8 и 9).

§ 5.4. ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ПРИРОДА ГОМЕОПОЛЯРНОЙ СВЯЗИ

Перестановочное вырождение и принцип неразличимости тождественных частиц позволяют не только понять физическую природу запрета Паули и вывести основные законы квантовой статистики, но и выяснить природу обменных сил, химической связи атомов в молекулах, рассмотреть теорию валентности.

Атом гелия. Рассмотрим простейшую атомную систему с двумя электронами — атом гелия. Потенциальная энергия каждого из электронов

$$U(\mathbf{r}_1)=U_0(\mathbf{r}_1)+\Delta U=-\frac{2e^2}{r_1}+\frac{e_2}{r_{12}}, \tag{5.71}$$

где r_1 — расстояние от ядра до электрона; r_{12} — расстояние между электронами (рис. 5.4, *а*).

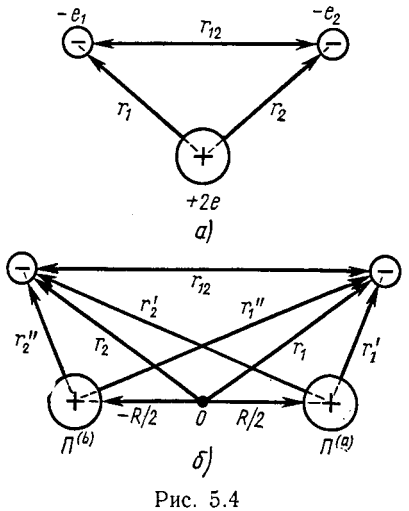


Рис. 5.4

В первом приближении взаимодействие между электронами можно считать малым возмущением: $\Delta U\ll U_0$, т. е. $(r_1/2r_{12})\ll 1$. В этом приближении энергия атома равна сумме энергий каждого из электронов в поле ядра с зарядом $Z=2$, т. е. это состояние двукратно вырождено из-за неразличимости электронов:

$$E_0^{(ab)}=E^{(a)}+E^{(b)}=-\frac{2m_{0e}e^4}{\hbar^2}\left(\frac{1}{n_a^2}+\frac{1}{n_b^2}\right), \tag{5.72}$$

где $n_a = n_1$, $n_b = n_2$ — квантовые числа состояний, в которых могут находиться электроны.

Состояние системы из двух слабо взаимодействующих электронов, которые могут находиться только в двух квантовых состояниях a и b, с учетом принципа неразличимости, как показано в § 5.2, описывается волновой функцией вида

$$\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\psi_{0b}(\mathbf{r}_1)]. \tag{5.73}$$

Учет взаимодействия электронов между собой может быть проведен с помощью теории возмущений (см. § 3.15). В качестве «возмущающего потенциала» служит кулоновская энергия взаимного отталкивания электронов $\Delta U = e^2/r_{12}$. Вырождение при этом снимается, т. е. уровень энергии $E_0^{(ab)}$ расщепляется:

$$E^{(ab)} = E_0^{(ab)} + \Delta E^{(ab)}. \tag{5.74}$$

Здесь

$$\Delta E^{(ab)} = \int_{-\infty}^{\infty}\int \psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\Delta U \psi^*_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,d\tau_1 d\tau_2. \tag{5.75}$$

Подставляя (5.73) в (5.75), получим

$$\begin{aligned}\Delta E^{(ab)} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\int &[\psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_1)\psi_0^{(a)*}(\mathbf{r}_1)\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_2)\psi_0^{(b)*}(\mathbf{r}_2) + \\ &+ \psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_2)\psi_0^{(a)*}(\mathbf{r}_2)\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_1)\psi_0^{(b)*}(\mathbf{r}_1)]\frac{e^2}{r_{12}}d\tau_1 d\tau_2 \pm \\ \pm \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\int &[\psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_1)\psi_0^{(b)*}(\mathbf{r}_1)\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_2)\psi_0^{(a)*}(\mathbf{r}_2) + \\ &+ \psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_2)\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_2)\psi_0^{(a)*}(\mathbf{r}_1)\psi_0^{(b)*}(\mathbf{r}_1)]\frac{e^2}{r_{12}}d\tau_1 d\tau_2.\end{aligned} \tag{5.76}$$

Если бы электроны были различимы, то первый интеграл в выражении (5.76) можно было бы представить в виде

$$\begin{aligned}C = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\int \frac{1}{r_{12}}[&e w^{(a)}(\mathbf{r}_1)\,d\tau_1 e w^{(b)}(\mathbf{r}_2)\,d\tau_2 + \\ &+ e w^{(a)}(\mathbf{r}_2)\,d\tau_2\, e w^{(b)}(\mathbf{r})\,d\tau_1].\end{aligned} \tag{5.77}$$

Он называется *кулоновским интегралом*, так как при классическом истолковании характеризует энергию кулоновского взаимодействия двух «размазанных» в пространстве, занимаемом атомом, «электронных облаков» с плотностями вероятности локализации электронов

$$w^{(a)}(\mathbf{r}_1) = |\psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_1)|^2,\ w^{(b)}(\mathbf{r}_2) = |\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_2)|^2,$$
$$w^{(a)}(\mathbf{r}_2) = |\psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_2)|^2 \text{ и } w^{(b)}(\mathbf{r}_1) = |\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_1)|^2.$$

Величина $e\omega(\mathbf{r})\,d\tau = dq$ — это доля электронного заряда, сосредоточенная в объеме $d\tau$. Поэтому выражение для кулоновского интеграла (5.77) можно переписать следующим образом:

$$C = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\int \frac{dq_1^{(a)}dq_2^{(b)} + dq_2^{(a)}dq_1^{(b)}}{r_{12}}. \tag{5.78}$$

Из (5.77) и (5.78) видно, что $C > 0$. Второй интеграл в (5.76) обозначают через A и называют *обменным*. Он не имеет столь простого физического смысла, как интеграл C. Следует, однако, иметь в виду, что разделение энергии атома $\Delta E^{(ab)}$ на кулоновскую (C) и обменную (A) является условным, так как из-за неразличимости (взаимозаменяемости) электронов интеграл C нельзя считать чисто кулоновским. Физический смысл имеет только сумма

$$\Delta E^{(ab)} = C \pm A. \tag{5.79}$$

При симметричной координатной волновой функции $\Psi_{0C}^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в этом выражении должен стоять знак плюс, а при антисимметричной волновой функции $\Psi_{0A}^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — минус. Таким образом, имеем

$$E_C^{(ab)} = E_0^{(ab)} + C + A, \tag{5.80}$$

$$E_A^{(ab)} = E_0^{(ab)} + C - A. \tag{5.81}$$

Поскольку полная волновая функция электронов (с учетом спина) всегда антисимметричная, симметричная волновая функция $\Psi_{0C}^{(ab)}$ соответствует антисимметричной волновой функции $\chi_A(s_1, s_2)$, а антисимметричная волновая функция $\Psi_{0A}^{(ab)}$ — симметричной волновой функции $\chi_C(s_1, s_2)$. В первом случае спины обоих электронов в атоме He антипараллельны (*парагелий*), во втором — параллельны (*ортогелий*). Так как обменный интеграл $A > 0$, то из выражений (5.80) и (5.81) следует, что в атоме He $\Delta E_C^{(ab)} > \Delta E_A^{(ab)}$. Разность энергий *пара-* и *ортосостояний* $E_C^{(ab)} - E_A^{(ab)} = 2A$.

Обменное взаимодействие — чисто квантовое явление, обусловленное неразличимостью тождественных частиц, принципиальной невозможностью распределить электроны по отдельным состояниям. Если бы электроны были различимы, т. е. если бы волновая функция имела вид $\Psi_0^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_1)\,\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_2)$, то $A = 0$.

Ранее предполагалось, что $\Delta U \ll U_0$. На самом деле энергия взаимодействия электронов друг с другом и с ядром — одного порядка (порядка разности энергий в состоянии с различными квантовыми числами). Следовательно, величина ΔU велика по сравнению с дополнительной магнитной энергией, обусловленной спин-орбитальными (J_a) и спин-спиновыми (S_a) взаимодействиями (см. § 6.2). Это означает, что основной вклад в поправку к энергии $\Delta E^{(ab)}$ вносит именно обменная энергия, а не энергия, связанная со спином, хотя именно *взаимная ориентация спинов* определяет, какой будет величина $\Delta E^{(ab)}$.

Молекула водорода. Молекула H_2 также содержит два электрона, но отличается от атома He тем, что каждый из электронов движется не в сферически-симметричном кулоновском поле одного ядра,

а в аксиально-симметричном поле двух протонов, расстояние R между которыми может изменяться. Поместим начало координат на оси x посередине между протонами (рис. 5.4 *б*). Тогда координатами первого протона $\Pi^{(a)}$ будут $(R/2,\ 0,\ 0) = +\mathbf{R}/2$, а координатами второго протона $\Pi^{(b)}(-R/2,\ 0,\ 0) = -\mathbf{R}/2$. Выражение для взаимной потенциальной энергии электронов и протонов в молекуле может быть записано в виде

$$U(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2,\ \mathbf{R}) = -e^2\left(\frac{1}{r_1'}+\frac{1}{r_2'}+\frac{1}{r_1''}+\frac{1}{r_2''}-\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{R}\right), \qquad (5.82)$$

Вводя безразмерные координаты $\rho_1' = r_1'/r_B$, $\rho_1'' = r_1''/r_B$, $\rho_{12} = r_{12}/r_B$, $\rho_{ab} = R/r_B$ и т. д., перепишем выражение (5.82) в виде

$$U(\rho_1,\ \rho_2,\ \rho_{ab}) = -\frac{e^2}{r_B}\left(\frac{1}{\rho_1'}+\frac{1}{\rho_1''}+\frac{1}{\rho_2'}+\frac{1}{\rho_2''}-\frac{1}{\rho_{12}}-\frac{1}{\rho_{ab}}\right). \qquad (5.83)$$

Если $R \gg r_B$, то «электронные облака» локализованы в основном вблизи каждого из протонов $\Pi^{(a)}$ и $\Pi^{(b)}$. При этом $\rho_1' \approx 1$ и $\rho_2'' \approx 1$, а ρ_1'', ρ_2', ρ_{12} и ρ_{ab} значительно превышают единицу. Этот случай соответствует состоянию молекулы H_2, близкому к диссоциации на атомы. Обозначим потенциальную энергию в таком состоянии через

$$U_0(\rho_1,\ \rho_2,\ \rho_{ab}) = -\frac{e^2}{r_B}\left(\frac{1}{\rho_1'}+\frac{1}{\rho_2''}\right). \qquad (5.84)$$

Величину

$$\Delta U'(\boldsymbol{\rho}_{ab}) = -\frac{e^2}{r_B}\left(\frac{1}{\rho_1''}+\frac{1}{\rho_2'}-\frac{1}{\rho_{12}}-\frac{1}{\rho_{ab}}\right) \qquad (5.85)$$

можно считать возмущением энергии рассматриваемой системы. При $\rho_{ab} \to \infty$ $\Delta U'(\boldsymbol{\rho}_{ab}) \to 0$, а волновые функции, описывающие состояния электронов в системе, представляют собой волновую функцию атома водорода. Для основного состояния ($n=1$, $l=0$, $m=0$) — это экспоненциально спадающая с ρ зависимость [см. формулу (3.282) и табл. 3.2 в § 3.12]. С учетом перестановочного вырождения и принципа неразличимости координатная часть волновой функции системы двух слабо взаимодействующих атомов водорода в первом приближении имеет вид

$$\Psi_0^{(ab)}(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2,\ \mathbf{R}) = N_\pm\left[\psi_a(1)\,\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\,\psi_b(1)\right] = \\ = N_\pm\left[e^{-\frac{1}{2}(\rho_1^{(a)}+\rho_2^{(b)})} \pm e^{-\frac{1}{2}(\rho_1^{(a)}+\rho_2^{(b)})}\right], \qquad (5.86)$$

где $N_\pm$ — нормировочный коэффициент, отличный от $1/\sqrt{2}$ ввиду неортогональности волновых функций ψ_a и ψ_b.

Вводя понятие *интеграла наложения*

$$S = \int_{-\infty}^{\infty}\int \psi_a(1)\,\psi_b(1)\,\psi_a(2)\,\psi_b(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 \leqslant 1, \qquad (5.87)$$

получим следующие выражения для $N_{\pm}$:

$$N_+ = 1/\sqrt{2(1+S)}, \tag{5.88}$$

$$N_- = 1/\sqrt{2(1-S)}. \tag{5.89}$$

Как видно из (5.87), интеграл S характеризует перекрытие функций распределения электронов в молекуле, т. е. степень «обобществления» электронов. При этом энергия системы в первом приближении близка к сумме энергий электронов в основном ($n=1$) состоянии атомов водорода:

$$E_0^{(ab)} = 2E_1 = -\frac{m_0 e^4}{\hbar^2}. \tag{5.90}$$

В следующем приближении, как и в рассмотренном случае атома He, взаимодействие между различными частями системы (между атомами) приводит к снятию двукратного вырождения состояния системы, а следовательно, к расщеплению энергии:

$$E^{(ab)} = E_0^{(ab)} + \Delta E', \tag{5.91}$$

где

$$\Delta E' = \int_{-\infty}^{\infty}\int W^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R})\,\Delta U'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R})\,d\tau_1\,d\tau_2. \tag{5.92}$$

Подставляя в (5.92) значение $\Delta U'$ из (5.85) и $W^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1) = |\Psi_0^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R})|^2$ из (5.86), можно, как и для атома He, привести интеграл (5.92) к сумме двух интегралов — кулоновского и обменного:

$$\Delta E'(R) = \frac{C' \pm A'}{1 \pm S}, \tag{5.93}$$

где C' — зависящая от R взаимная потенциальная энергия «размазанных» в пространстве электронов молекулы H_2; A' — квантово-механическая добавка к этой энергии, связанная в неразличимостью электронов («обменная» энергия).

Знак плюс соответствует симметричной Ψ_{0C}, знак минус — антисимметричной Ψ_{0A} волновым функциям:

$$\Delta E'_C = \frac{C' + A'}{1+S} < 0, \tag{5.94}$$

$$\Delta E'_A = \frac{C' - A'}{1-S} > 0. \tag{5.95}$$

Как показывает расчет, в случае молекулы H_2 оба интеграла (C' и A') отрицательны, причем при всех значениях R $|A'| > |C'|$. Поэтому $\Delta E'_C < 0$, а $\Delta E'_A > 0$. Первому условию соответствует устойчивое состояние молекулы («химическая» связь между атомами), второму — отсутствие связи между атомами *). На рис. 5.5 приведе-

*) Когда координатная волновая функция является антисимметричной (это состояние молекулы H_2, обозначаемое далее через $^3\sum_u^+$), очень неглубокий пологий минимум на кривой $\Delta E(R)$ все же возникает из-за *ван-дер-ваальсового при*

ны результаты вычислений $\Delta E'_{\text{C}}(\rho_{ab})$ и $\Delta E'_{\text{A}}(\rho_{ab})$. Видно, что $\Delta E'_{\text{A}}$ с уменьшением $\rho_{ab} = R/r_{\text{B}}$ монотонно возрастает (кривая *1*). Для $\Delta E'_{\text{C}}$ (кривая *2*) при сближении атомов возникает минимум энергии при некотором равновесном расстоянии между протонами $\rho^0_{ab} = R_0/r_{\text{B}}$. Величина $R_0 \approx 0{,}076$ нм. В связанном состоянии координатная часть волновой функции представляет собой симметричную функцию координат, следовательно, спиновая волновая функция $\chi(s_1, s_2)$ должна быть антисимметричной. Таким образом, образование молекулы из атомов происходит только при условии антипараллельной ориентации спинов у валентных электронов, ответственных за данную связь.

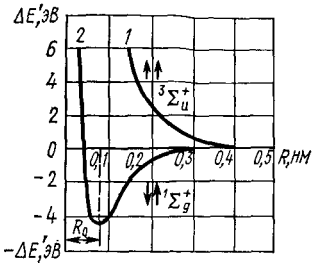


Рис. 5.5

Гомеополярная и гетерополярная связи. «Склеивать» атомы в молекулы при так называемой *гомеополярной* (*ковалентной*) *связи* могут лишь пары электронов с противоположно направленными спинами. Каждый из электронов такой пары уже не принадлежит одному из атомов молекулы. Функции распределения электронов в стационарном состоянии «размазаны» по всему пространству, занимаемому молекулой, т. е. оба электрона «коллективизируются», принадлежат молекуле в целом.

Обменные взаимодействия обладают свойством насыщения. Так, например, приближение третьего атома водорода к молекуле H_2 не может привести к образованию молекулы из трех атомов, поскольку оба основных квантовых состояний молекулы H_2 уже заняты электронами. Третий электрон должен занять более высокое состояние $2s$ в атоме водорода, что энергетически невыгодно. Классическая физика не могла объяснить природу гомеополярных сил, их «загадочной» особенности насыщаться.

Валентность атома данного химического элемента связана с числом электронов во внешнем слое, которые могут комбинироваться в пары с электронами внешнего слоя другого, соединяющегося с ним атома. При объединении атомов в молекулы валентности атомов взаимно насыщаются, при этом спины электронов взаимно компенсируются. Химическая валентность атома совпадает с удвоенным спином атома в основном или возбужденном состоянии, т. е. зависит для одного и того же атома от того, в каком квантовом состоянии он находится. Например, атом хлора в зависимости от степени возбуждения может быть одно-, трех-, пяти- и семивалентным. Атомы благородных газов имеют нулевую валентность, так как у них в основном состоянии спин равен нулю, а первое воз-

---

тяжения между атомами при больших значениях R. Это является результатом взаимодействия индуцированных дипольных моментов, как бы «последний шанс» у атомов связаться между собой, если у них уже практически не перекрываются электронные оболочки. Можно показать, что при этом сила взаимодействия обратно пропорциональна R^7 (Ф. Лондон, 1928).

бужденное состояние отделено от основного большим энергетическим промежутком.

Распределение плотности электрического заряда в молекулах при гомеополярной связи носит существенно несферический характер. Так, для молекулы H_2 в устойчивом состоянии «электронное облако» сосредоточено в основном между протонами (рис. 5.6, *а*), а в неустойчивом состоянии — вне этой области (рис. 5.6, *б*). Область пространства, предпочтительно занимаемая только одной парой электронов, называется *молекулярной орбиталью* или *ячейкой*.

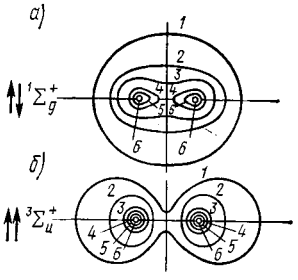


Рис. 5.6

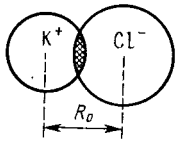


Рис. 5.7

В случае так называемой *гетерополярной* (*ионной*) *связи* все валентные электроны переходят с одного атома на другой. Возникающие при этом ионы притягиваются друг к другу с силой, пропорциональной их зарядам, численно равным (в единицах e) валентности атома. Электростатическое притяжение ионов ограничивается отталкиванием перекрывающихся электронных оболочек, обусловленным принципом Паули (рис. 5.7). Следует иметь в виду, что разница между гетеро- и гомеополярными типами связи носит чисто количественный характер. Существуют промежуточные варианты, когда у ионных молекул (например, MgO) имеется некоторая доля ковалентной связи. И наоборот, если электрон в молекулярной орбитали сконцентрирован ближе к одному из атомов, то связь имеет в основном ионный характер. Ковалентная связь осуществляется во всех органических и многих неорганических молекулах.

§ 5.5. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ СИСТЕМЫ ИЗ ДВУХ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЯМ

Система из двух прямоугольных потенциальных ям является простейшей одномерной моделью двухатомной молекулы (рис. 5.8, *а*). Реальное поле ближе к суперпозиции двух кулоновских потенциальных ям (рис. 5.8, *б*). Если рассматривать поведение лишь одного электрона в такой системе, то это будет соответствовать простейшей модели молекулярного иона (например, H_2^+). Выберем начало координат в центре системы, в области *3* потенциального барьера между ямами. Потенциальную энергию будем отсчитывать от дна

ямы. Решения уравнения Шредингера

$$d^2\psi_0/dx^2 + (2m_{0e}/\hbar^2)[E - U(x)]\psi_0 = 0 \qquad (5.96)$$

для каждой из пяти различных областей изменения $U(x)$ в случае связанной частицы ($E < U_0$) известны (см. § 3.5). Они приведены в табл. 5.1. Из условия конечности волновой функции при $x = \pm\infty$ получаем, что $B_1 = A_5 = 0$, т. е. вне потенциальных ям волновая

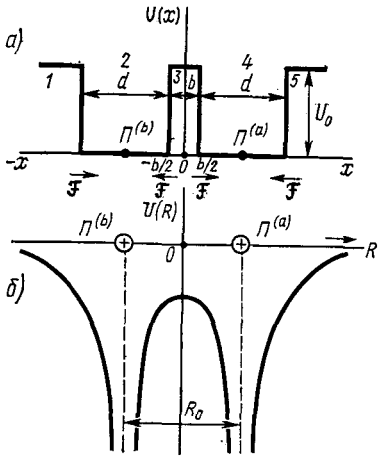


Рис. 5.8

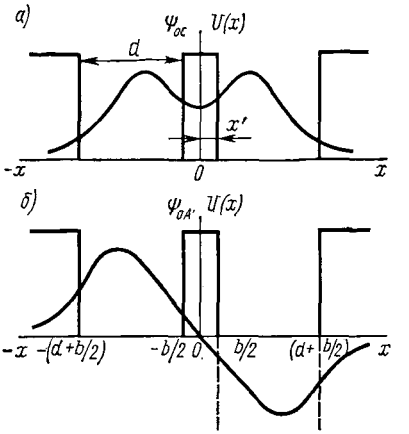


Рис. 5.9

функция представляет собой экспоненту с показателем $\beta = \sqrt{2m_{0e}(U_0 - E)}/\hbar$. Ввиду симметрии силового поля постоянные A_2 и B_2, A_4 и B_4 могут отличаться лишь знаком. Таким образом, волновая функция в областях *2* и *4* может представлять собой отрезки косинусоид ($\varphi_{1,2} = 0$), либо синусоид ($\varphi_{1,2} = \pi/2$) с некоторой длиной волны $\lambda = 2\pi/\alpha = h/\sqrt{2m_{0e}E}$. Вследствие симметрии силового поля относительно точки $x = 0$ функция распределения $w(x)$ частицы (например, электрона) в такой системе должна быть симметричной функцией координат. Следовательно, волновые функции $\psi_0(x)$ могут быть относительно $x = 0$ либо симметричными (четными), либо антисимметричными (нечетными) функциями x. Графики этих функций приведены соответственно на рис. 5.9, *а* и *б*. Они соответствуют основному состоянию частицы (с квантовым числом $n = 1$). В случае симметричной волновой функции в области *3* $A_3 = B_3$ и

$$\psi_{0C} = A_3(e^{\beta x} + e^{-\beta x}). \qquad (5.97)$$

Эта часть волновой функции в основном и ответственна за связь между потенциальными ямами.

Для антисимметричной волновой функции $A_3 = -B_3$ и волновая функция в области *3* записывается в виде

$$\psi_{0A} = A_3(e^{\beta x} - e^{-\beta x}). \qquad (5.98)$$

Таблица 5.1

Номер области	Пределы изменения координат	Потенциальная энергия	Координатная волновая функция
1	$x < -(b/2+d)$	U_0	$A_1 e^{\beta x} + B_1 e^{-\beta x} = A e^{\beta x}$
2	$-(b/2)+d < x < -b/2$	0	$A_2 e^{i\alpha x} + B_2 e^{-i\alpha x} = A_2 \cos(\alpha x + \varphi_1)$
3	$-b/2 < x < +b/2$	U_0	$A_3 e^{\beta x} + B_3 e^{-\beta x}$
4	$b/2 < x < (b/2)+d$	0	$A_4 e^{i\alpha x} + B_4 e^{-i\alpha x} = \pm A_2 \cos(\alpha x - \varphi_2)$
5	$x > (b/2)+d$	U_0	$A_5 e^{\beta x} + B_5 e^{-\beta x} = B_5 e^{-\beta x}$

Вычислим относительную крутизну спада волновой функции $\psi_0(x)$ слева ($x < b/2$) и справа ($x > d + b/2$) от границы каждой из ям. Введем новый отсчет координаты:

$$x' = (b/2) - x, \tag{5.99}$$

т. е.

$$x = (b/2) - x'. \tag{5.99а}$$

Выражения (5.97) и (5.98) с учетом (5.99) можно переписать в виде

$$\psi_0(x') = A_3 e^{\beta b/2} (e^{-\beta x'} \pm e^{-\beta b} e^{\beta x'}). \tag{5.100}$$

Взяв производную от $\psi_0(x')$ по x', получим

$$\frac{d\psi_0}{dx'} = -\beta A_3 e^{\beta b/2} (e^{-\beta x'} \mp e^{-\beta b} e^{\beta x'}). \tag{5.101}$$

Минус в скобке соответствует ψ_{0C}, плюс — ψ_{0A}. Таким образом, относительная крутизна спада волновой функции в промежутке между потенциальными ямами соответствует выражению

$$\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi_0}{dx'} = -\beta \frac{e^{-\beta x'} \mp e^{-\beta(b-x')}}{e^{-\beta x'} \pm e^{-\beta(b-x')}}. \tag{5.102}$$

При $x' = 0$ (т. е. у внутренней границы ямы, при $x = b/2$)

$$\left(\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi_0}{dx'}\right)_{x'=0} = -\beta \frac{1 \mp e^{-\beta b}}{1 \pm e^{-\beta b}}. \tag{5.103}$$

Как видно из первой и пятой строк табл. 5.1, справа от точки $x = d + b/2$ (или слева от точки $-(d + b/2)$) относительная крутизна спада волновой функции

$$\left(\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi_0}{dx}\right)_{x=d+b/2} = -\beta. \tag{5.104}$$

В случае симметричной волновой функции из (5.103) следует, что $(1-e^{\beta b})/(1+e^{-\beta b})<1$. Поэтому график волновой функции $\psi_{0C}(x)$ подходит к внешней границе ямы со стороны $x>d+b/2$ круче, чем к внутренней границе со стороны $x<b/2$:

$$\left|\frac{1}{\psi_{0C}}\frac{d\psi_{0C}}{dx'}\right|_{x'=0}<\beta. \tag{5.105}$$

В случае антисимметричной волновой функции, наоборот,

$$\left|\frac{1}{\psi_{0A}}\frac{d\psi_{0A}}{dx'}\right|_{x'=0}>\beta. \tag{5.106}$$

Поскольку $\beta=\sqrt{2m_{0e}(U_0-E)}/\hbar$, из приведенных рассуждений следует, что наличие второй потенциальной ямы по соседству с первой при симметричной волновой функции $\psi_{0C}(x)$ приводит к

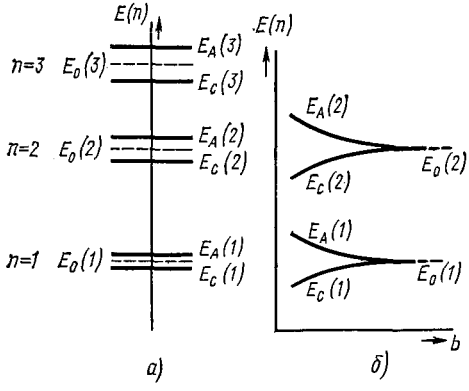


Рис. 5.10

такому же изменению хода волновой функции у внутренней границы ямы $\pm b/2$, как и снижение высоты потенциального барьера U_0 на одной из границ несимметричной ямы. Так как, с другой стороны,

$$\frac{1}{\psi_0}\left(\frac{d\psi_0}{dx}\right)_{x=(b/2)+d}=\pm\alpha\,\mathrm{tg}\,\alpha\left(\frac{b}{2}+d\right), \tag{5.107}$$

то при данной ширине ямы d меньшей крутизне β в (5.104) соответствует меньшее значение $\alpha=2\pi/\lambda$, т. е. большее значение λ. Наоборот, возрастание β при антисимметричной волновой функции приводит к возрастанию α, а следовательно, уменьшению λ по сравнению с λ_0 для изолированной потенциальной ямы. Итак, $\lambda_C(n)>\lambda_0(n)$, а $\lambda_A(n)<\lambda_0(n)$. Изменение длины волны де Бройля микрочастицы (электрона) в потенциальной яме непосредственно связано с изменением кинетической энергии частицы $E(n)$. Очевидно, что $E_C(n)<E_0(n)$, а $E_A(n)>E_0(n)$.

Таким образом, каждое квантовое состояние $E_0(n)$, имеющееся в изолированной потенциальной яме, при возникновении системы из двух потенциальных ям расщепляется на два квантовых состояния с тем же значением n (рис. 5.10, *а*). Расщепление уровней энергии зависит от «связи» волновых функций в ямах, т. е. от величины их перекрытия (в § 5.4 она характеризовалась интегралом наложения S)*).

Как видно из (5.103), изменение крутизны спада волновой функции $d\psi_0/dx$ на внутренней границе потенциальных ям, а следовательно, изменение кинетической энергии микрочастицы в яме возрастает при уменьшении барьера между ямами как для ψ_{0C} [верхние знаки в (5.103)], так и для ψ_{0A} (нижние знаки). Действительно,

$$\left(\frac{1}{\psi_{0C}}\frac{d\psi_{0C}}{dx'}\right)_{x'=0}=\left(-\beta\frac{1-e^{-\beta b}}{1+e^{\beta b}}\right)_{b\to 0}\to 0, \tag{5.108}$$

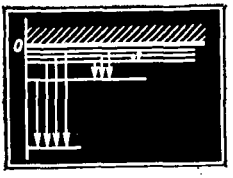
$$\left(\frac{1}{\psi_{0A}}\frac{d\psi_{0A}}{dx'}\right)_{x'=0}=\left(-\beta\frac{1+e^{-\beta b}}{1-e^{-\beta b}}\right)_{\to 0}\to\infty, \tag{5.109}$$

т. е. в обоих случаях изменение крутизны спада возрастает по сравнению с β. Поэтому с уменьшением толщины барьера b расщепление уровней $\Delta E_C(n)=E_C(n)-E_0(n)$ и $\Delta E_A=E_A(n)-E_0(n)$ также будет увеличиваться (рис. 5.10, *б*). Физически это объясняется возрастанием вероятности туннелирования электрона из одной потенциальной ямы в другую при $E<U_0$.

Хотя приведенное рассмотрение относится к системе двух одномерных прямоугольных потенциальных ям, оно справедливо и для любых пространственных ям, например для молекулярного иона H_2^+. В системе, содержащей N пространственных потенциальных ям, каждый уровень изолированной ямы расщепляется в зону из N уровней. Например, при объединении N изолированных атомов в кристаллическую решетку каждый уровень атома расщепляется на столько уровней, сколько атомов в решетке, образуя квазинепрерывные *энергетические зоны* (см. § 8.1).

---

*) Квантовомеханическое расщепление уровней в двухатомной молекуле аналогично классическому расщеплению собственных частот двух колебательных контуров при установлении между ними индуктивной связи M. Чем сильнее эта связь, тем больше сдвигаются резонансные частоты, причем направление сдвига зависит от того, в фазе или в противофазе колеблются токи в соседних контурах: $\nu_{1,2}=\nu_0/(1\pm M/L)^{1/2}$, где $\nu_0=1/2\pi\,(LC)^{1/2}$ — резонансная частота контура; L и C — индуктивность и емкость контура. Эта аналогия не случайна, так как дифференциальное уравнение для тока $i_к$ в контуре в точности совпадает с одномерным дифференциальным уравнением Шредингера (при $U(x)=0$), если заменить $i_к\to\psi_0(x)$, $t\to x$, $\omega_0\to\sqrt{2m_{0i}/E}/\hbar$.



ГЛАВА 6

ОСНОВЫ АТОМНОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

6.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ АТОМОВ

Эта глава посвящена рассмотрению основ атомной и молекулярной спектроскопии — одного из наиболее важных разделов экспериментальной атомной физики, сыгравшего определяющую роль в становлении современных представлений о строении мира. В настоящее время атомная и молекулярная спектроскопия является фундаментом многих важных технических приложений (спектральный химический анализ, квантовая электроника, физика плазмы).

Линейчатые спектры испускания или поглощения атомов являются их своеобразными «паспортами». Спектр не зависит от способа возбуждения атома в данное энергетическое состояние. Это свидетельствует о высокой устойчивости атомов как вполне определенных сгустков материи, наделенных индивидуальными физико-химическими свойствами.

Спектр атома водорода. В 1885 г. Бальмер, рассматривая задачу о длинах волн как проблему чисел, впервые сумел найти эмпирическую формулу, описывающую закономерности расположения спектральных линий одной из серий спектра атома водорода:

$$\lambda\,(\text{нм}) = 364{,}56\,\frac{n^2}{n^2-4}, \qquad (6.1$$

где $n = 3, 4, 5, 6, \ldots, \infty$.

Эта группа линий, называемая *серией Бальмера*, соответствует переходам электрона в двухквантовое состояние ($n = 2$) со всех другие более высоко лежащих уровней (рис. 6.1). Переходы из возбужденных состояний на 1*s*-уровень соответствуют линиям *серии Лаймана* расположенным в ультрафиолетовой (УФ) области спектра.

Другие спектральные серии атома водорода, соответствующие переходам в состояния с $n=3$, $n=4$ и $n=5$ (серии Пашена, Брэкэтта и Пфунда), лежат в инфракрасной (ИК) области (на рисунке не показаны).

Следует иметь в виду, что при более детальном изучении спектра атома водорода не только чисто оптическими, но и радиочастотными методами была выявлена тонкая структура спектральных линий серии Бальмера. Это связано с тем, что энергия электрона в атоме зависит [см. формулу (3.341)] не только от главного квантового числа n, но и от внутреннего квантового числа $j=l\pm s$, где l и s — соответственно орбитальное и спиновое квантовые числа. Учет спин-орбитального взаимодействия для состояний с $l>0$, а также взаимодействия электрона в атоме с нулевыми колебаниями электромагнитного поля (лэмбовский сдвиг) приводит к тому, что атомные термы, соответствующие различным числам l и j, расщепляются [см. формулу (3.341) в § 3.13 и рис. 3.26].

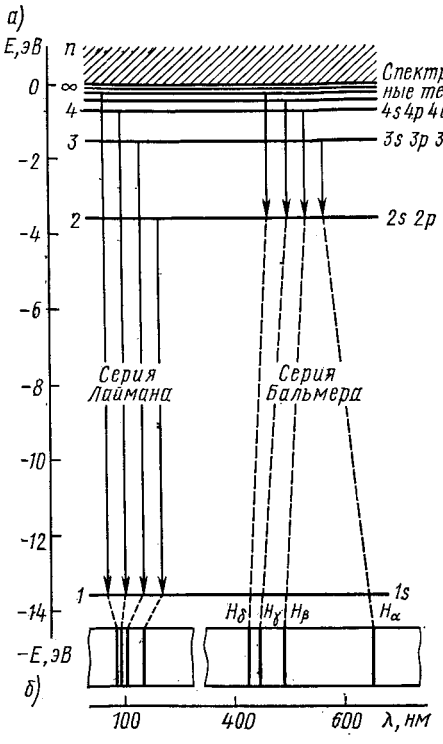


Рис. 6.1

Формулу (6.1) можно записать в более удобной форме, если учесть, что длина волны света $\lambda=c/\nu$:

$$\nu=cR\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right), \qquad (6.2)$$

где $n=3, 4, \ldots$, а величина $R=1{,}096775854\cdot10^7$ м$^{-1}$ называется *постоянной Ридберга* *).

Для удобства расчетов в спектроскопии скорость света c принимают равной единице. Это эквивалентно введению величины $\bar{\nu}=1/\lambda$, называемой *волновым числом*. В отличие от частоты, выражаемой в обратных секундах, $\bar{\nu}$ выражается в см$^{-1}$ или м$^{-1}$. С учетом сказанного формула (6.2) принимает вид

$$\bar{\nu}=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right). \qquad (6.3)$$

*) В системе СГС постоянная $R=2\pi^2m_{0e}^4/ch^3$, в СИ $R=(m_{0e}e^4/32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^3c)$.

При $n \to \infty$ получаем *предельное (граничное) значение волнового числа*, соответствующее границе серии Бальмера $\bar{\nu}_{гр} = R/4$ ($\lambda_{гр} = 364{,}56$ нм). Со стороны высоких частот к $\bar{\nu}_{гр}$ примыкает сплошной спектр. Самой длинноволновой линии в серии соответствует $\bar{\nu}_1 = (5/36)\,R$. Длина волны этой линии $\lambda_1 = 656{,}28$ нм (красная H_α-линия серии Бальмера).

Для серии Лаймана

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{6.4}$$

где $n = 2, 3, \ldots$ В этом случае $\bar{\nu}_{гр} = R$ ($\lambda_{гр} = 91{,}14$ нм).

Для серии Пашена

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{6.5}$$

где $n = 4, 5, \ldots$ При этом $\bar{\nu}_{гр} = R/9$ ($\lambda_{гр} = 820{,}3$ нм).

Сравнение приведенных эмпирических формул с выражением для энергии атомных уровней, вытекающим из решения уравнения Шредингера для атома водорода [см. формулы (3.278), (3.279)], а также с формулой (3.354а), следующей из принципа суперпозиции состояний, показывает, что имеется полное количественное совпадение теории и эксперимента. Действительно, умножив обе части формулы Ридберга (6.2) на постоянную Планка h и учитывая, что постоянная Ридберга $R = 2\pi^2 m_{0e} e^4/ch^3$, получим

$$h\nu_{kj} = \frac{2\pi^2 m_{0e} e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_k^2}\right). \tag{6.6}$$

Здесь n_j и n_k—главные квантовые числа конечного и начального уровней, между которыми совершаются переходы.

Эта же формула для энергии излучаемых квантов $h\nu_{kj}$ следует из решения уравнения Шредингера (при $Z = 1$). Получаемый в опыте спектр атома водорода также полностью согласуется с рассмотренными в § 3.14 правилами отбора, по которым для разрешенных в дипольном приближении переходов $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ (кроме перехода $j_1 = 0 \to j_2 = 0$, который запрещен). Переходы с $\Delta l = 0$ в этом приближении запрещены [т. е. соответствующий матричный элемент дипольного момента между двумя рассматриваемыми состояниями равен нулю, см. формулу (3.361)].

Как указывалось, формула (6.6) не учитывает спин-орбитального взаимодействия. Более точное значение $h\nu_{kj}$ дает формула (3.341).

Кроме тонкой структуры спектральных линий, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием, наблюдается еще более тонкая структура спектра, причиной возникновения которой является спин-спиновое взаимодействие между электроном и ядром атома. Так как у ядра атома водорода (протона) имеется спин, то это приводит к дополнительному сравнительно небольшому расщеплению энергетических уровней атома (в том числе и основного состояния $1s_{1/2}$). Соответствующие частоты переходов между двумя такими

уровнями попадают в СВЧ-диапазон (см. § 6.9 и табл. 6.11). Атом водорода — простейшая из стабильных атомных систем — является основным «атомным полигоном», на котором испытывались все квантовомеханические теории — от теории квантованных орбит Бора до квантовой электродинамики, позволяющей с большой степенью точности рассчитать лэмбовский сдвиг. Это возможно, поскольку для одноэлектронного атома уравнения Шредингера и Дирака могут быть решены точно. В многоэлектронных атомах взаимодействие между электронами не позволяет аналитически точно определить волновую функцию $\psi(\mathbf{r}_i)$, а следовательно, и функцию распределения $w(\mathbf{r}_i)$.

Спектры водородоподобных ионов. Одноэлектронной системой является не только нейтральный атом водорода, но и положительно заряженные *водородоподобные ионы*: He^+, Li^{++}, Be^{+++} и т. д. В спектроскопии нейтральные атомы обозначают присоединением римской цифры I к символу элемента, однократно ионизованные атомы — цифры II, двукратно ионизованные атомы — цифры III и т. д. При использовании таких обозначений для ряда водородоподобных ионов он запишется в виде: HeII, LiIII, BeIV и т. д. *)

Эти ионы состоят из ядра (с $Z=2$ для He^+, $Z=3$ для Li^{++}, $Z=4$ для Be^{+++}) и одного электрона. Естественно, что в этом случае уравнение Шредингера также решается точно, поэтому спектры водородоподобных ионов могут быть точно вычислены. Они оказываются сдвинутыми в область больших частот по сравнению со спектрами водорода, так как постоянная Ридберга R_Z иона с атомным номером Z больше соответствующей постоянной R_H для атома водорода в Z^2 раз. Следовательно, для He^+, например, спектр должен состоять из серий, аналогичных сериям атома водорода, но с волновыми числами $\bar{\nu}$, в четыре раза бо́льшими. Серия, аналогичная серии Лаймана, для He^+ лежит в далекой УФ-области спектра ($\lambda_{гр}=22{,}79$ нм). В видимой и близкой УФ-области спектра располагается серия ионизованного гелия, аналогичная серии Брэкэтта для водорода ($n_j=4$):

$$\bar{\nu}_{n4}=4R_H\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right), \tag{6.7}$$

где $n=5, 6, 7, \ldots$

Преобразуя выражение (6.7), получим

$$\bar{\nu}_{n4}=R\left[\frac{1}{2^2}-\frac{1}{(n/2)^2}\right]. \tag{6.8}$$

Сравнение формул (6.8) и (6.3) показывает, что при четных n получаются линии, совпадающие с линиями серии Бальмера для водорода (рис. 6.2). Тщательные исследования показали, однако, что все четные линии серии Пикеринга сдвинуты на небольшую

*) Каждая атомная частица следующего ряда: LiII, BeIII, BIV, CV, ... содержит по два электрона, а ряда: LiI, BeI, BIII, CIV — по три электрона и т. д. Такие ряды называются *изоэлектронными*. Спектры атомов и ионов изоэлектронных рядов обладают аналогичной структурой и лишь сдвинуты по частотам в соответствии с законом Мозли (см. § 6.5).

величину $\Delta\nu$ в сторону бо́льших частот относительно соответствующих линий серии Бальмера для водорода. Например, для $n=6$ величина $\Delta\tilde{\nu}=0{,}3$ нм. Эта небольшая разница обусловлена различием в приведенных массах $M_N m_{0e}/(M_N+m_{0e})$ атома в этих двух случаях. Так как для $He^+ m_{0e}/M_N$ в четыре раза меньше, чем для водорода, то $R_{He+} > 4R_H$, поскольку

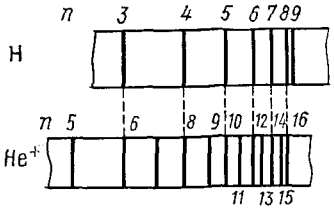


Рис. 6.2

$$R_Z = \frac{2\pi^2 Z e^4 m_{0e} M_N}{ch^3 (M_N+m_{0e})} = R_\infty \left(1+\frac{m_{0e}}{M_N}\right)^{-1}, \qquad (6.9)$$

где R_∞ — постоянная Ридберга для случая, когда масса ядра $M_N \to \infty$. Таким образом, постоянная R_Z зависит не только от заряда Z ядра, но и от его массы.

Спектры атомов щелочных металлов. Спектр собственных состояний системы с двумя и бо́льшим числом электронов можно найти лишь приближенными методами решения уравнения Шредингера (см. § 3.15). Качественные сведения о поведении электронов в многоэлектронных системах могут быть получены с помощью так называемой векторной модели атома (см. § 6.2 и 6.3).

Рассмотрим спектры атомов щелочных металлов: Li, Na, K, Pb, Cs и Fr (рис. 6.3). Оптические спектры этих атомов имеют одинаковую структуру, поскольку определяются переходами одного валентного s-электрона в различные возбужденные состояния. Можно приближенно считать, что валентный электрон движется в кулоновском поле атомного остатка, включающего ядро и все остальные $(Z-1)$ электроны. При этом в формулу (3.341) для атома водорода вместо заряда ядра Z нужно ввести эффективный заряд $Z_{эфф}=(Z-a)$, где a — некоторая константа (разная для различных атомов и атомных орбиталей), характеризующая степень экранирования заряда ядра электронами остова. С учетом этого выражение (3.341) приобретет вид *)

$$E_{nj} = -\frac{(Z-a)^2 m_{0e} e^4}{2\hbar^2 n^2} - \frac{(Z-a)^4 m_{0e} e^8}{2\hbar^4 c^2 n^3}\left(\frac{1}{j+1/2}-\frac{3}{4n}\right) = -\frac{RZ_{эфф}^2}{n^2} - \frac{RZ_{эфф}^2 \alpha^2}{n^3}\left(\frac{1}{j+1/2}-\frac{3}{4n}\right). \qquad (6.10)$$

Видно, что энергия электрона в атоме (или на языке спектроскопии величина спектрального терма) зависит не только от главного квантового числа n, но и от внутреннего квантового числа j. Поскольку для рассматриваемого случая величина j из-за наличия спина у электрона может принимать при каждом значении $l>0$ два значения $(j=l\pm 1/2)$, все состояния (кроме s) являются двойными (дублетными).

*) Здесь опущен член $m_{0e}c^2$, определяющий энергию покоя электрона (см. § 3.13).

С учетом правила отбора ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$) спектр поглощения любого атома щелочного металла должен представлять собой одну серию линий (ее называют *главной серией*), соответствующую переходам валентного электрона из основного s-состояния в различные незанятые p-состояния (рис. 6.4). При поглощении света $\Delta l = +1$; при излучении возбужденного атома наблюдается та же серия

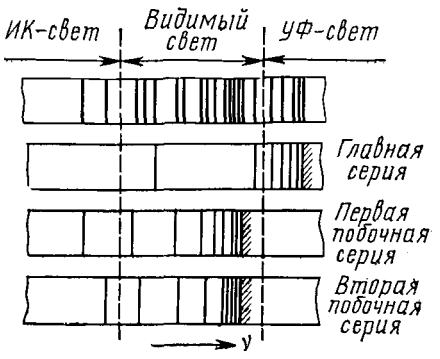


Рис. 6.3

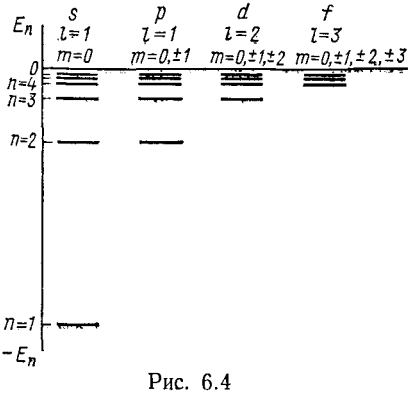


Рис. 6.4

линий ($\Delta l = -1$). Энергетическая схема квантовых состояний валентного электрона *), приведенная на рис. 6.4, построена в соответствии с выражением (6.10). Однако слева от оси энергии указаны не истинные значения главного квантового числа, а *приведенные квантовые числа* n'.

Поскольку основное состояние оптического электрона соответствует в атоме Li $n = 2$, в атоме Na $n = 3$, в атоме K $n = 4$ и т. д., для Li $n' = n - 1$, для Na $n' = n - 2$, для K $n' = n - 3$ и т. д. Введение n' делает спектр состояний оптического электрона подобным спектру атома водорода. Так как в s-состоянии ($l = 0$) орбитальный момент отсутствует, то нет и спин-орбитального взаимодействия. Поэтому все s-состояния *одиночные (синглетные)*, остальные (p, d, f и т. д.) состояния — *двойные (дублетные)*. Переходы из различных d-состояний на первый возбужденный p-уровень оптического электрона ($\Delta l = -1$) приводят к возникновению линий испускания так называемой *первой побочной серии* **), а переходы на этот уровень из различных s-состояний ($\Delta l = +1$) — к появлению линий испускания

*) Валентный электрон в атомах щелочного металла называют также *оптическим электроном*, имея в виду, что именно переходы этого электрона между возбужденными состояниями атома ответственны за возникновение оптического спектра.

**) Эту серию называют также *диффузной*, поскольку ее линии обладают дополнительным уширением из-за дублетности d-состояний. Это расщепление, как следует из формулы (6.10), является малым по сравнению с расщеплением конечного p-состояния. Необходимо иметь в виду, что из четырех мыслимых переходов между дублетными p- и d-состояниями осуществляются только три, поскольку переход $d_{5/2} \longrightarrow p_{1/2}$ запрещен ($\Delta j = 2$).

второй побочной серии *). Серия, соответствующая переходам из различных f-состояний на первый возбужденный d-уровень ($\Delta l = -1$), называется *фундаментальной серией* или *серией Бергмана*. В спектрах главной серии линий, а также побочных серий наблюдаются следующие закономерности, легко объясняемые с помощью формулы (6.10) и схемы переходов рис. 6.4: 1) убывание разности волновых чисел $\Delta\bar{\nu}$ линий, образующих дублеты главной серии, от первой линии серии к ее границе; 2) неизменность разности $\Delta\bar{\nu}$ для всех дублетных линий побочных серий; 3) равенство разности $\Delta\bar{\nu}$ для первой линии главной серии и всех линий побочных серий.

Оптические спектры других элементов Периодической системы Д. И. Менделеева (щелочноземельные металлы, редкоземельные элементы и т. д.) являются еще более сложными по сравнению со спектрами атомов щелочных металлов. Но и в этих случаях спектры могут быть разложены на отдельные серии закономерно расположенных линий, подобные сериям линий водорода и водородоподобных атомов. При переходе от атома с порядковым номером Z к атому с номером $(Z+1)$ оптический спектр претерпевает резкое изменение. Однако имеется большое сходство в структуре спектров изоэлектронных квантовых систем, например нейтрального атома с порядковым номером Z и положительного иона элемента с номером $(Z+1)$. Разница состоит лишь в том, что волновые числа $\bar{\nu}$ линий для иона с $(Z+1)$ смещены в область бóльших значений $\bar{\nu}$.

В спектроскопии принято различать *дуговой* и *искровой спектры* данного элемента. Если дуговой спектр, получаемый обычно с помощью низкотемпературного тлеющего или дугового разряда, соответствует излучению возбужденного атома, то искровой спектр — излучению возбужденных ионов того же элемента, поскольку при искровом разряде (а также в случае сильноточной дуги) достигаются высокие температуры электронной компоненты газоразрядной плазмы и могут быть получены одно- или многократно ионизованные атомы (см. § 11.5).

§ 6.2. СПЕКТР АТОМА ГЕЛИЯ. ВЕКТОРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

Особенностью спектра гелия — атома с двумя равноправными электронами в s-состоянии — является то, что, как и для щелочных металлов, здесь наблюдаются те же серии: главная, резкая, диффузная и т. д. Но в отличие от предыдущего случая имеются две главные серии, причем одна состоит из простых одиночных (синглетных) линий, а вторая — из тройных линий (триплетов). То же относится и к остальным сериям атома гелия, т. е. имеются две резкие серии, две диффузные серии и т. д. Такая особенность спектра атома гелия обусловлена его энергетической структурой,

*) Так как ее линии менее размыты по сравнению с линиями первой побочной серии, то вторую побочную серию называют также *резкой*.

распадающейся, как показано в § 5.4, на два почти независимых состояния — *парагелий* и *ортогелий* *). В состоянии парагелия спины обоих электронов в атоме антипараллельны и суммарное спиновое число атома $S_a = 0$, а в состоянии ортогелия спины параллельны, при этом $S_a = 1$. Схема энергетических уровней атома гелия приведена на рис. 6.5 (длины волн приведены в нанометрах). Точ-

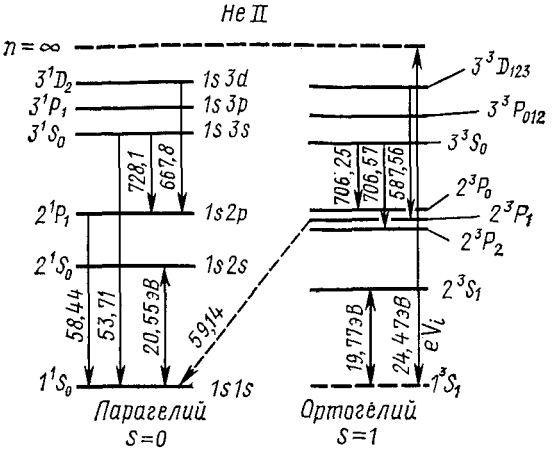


Рис. 6.5

нее — это схема возможных энергетических переходов одного из электронов в поле атомного остатка, состоящего из ядра и второго электрона. Как было показано в гл. 5, спин-орбитальное взаимодействие в этом атоме не является определяющим. Основную роль здесь играет так называемое *обменное взаимодействие* — квантовомеханическая добавка к кулоновской энергии взаимодействия электронов, обусловленная их неразличимостью (см. § 5.4).

Качественно структуру энергетических термов атома гелия можно получить с помощью эмпирических правил взаимной ориентации векторов $\mathbf{s}_i$ и $\mathbf{l}_i$, известных под названием *нормальной* или $[L, S]$-связи **) (в § 6.3 будут рассмотрены и другие возможные типы связи: $[j, j]$-связь, так называемая *промежуточная*, или $[J', l]$-связь). $[L, S]$-связь характерна для электронов атома гелия именно ввиду преобладающего значения обменных сил и сравнительной слабости взаимодействия собственных моментов электронов с магнитным полем орбитального движения.

При рассел — саундерсовской связи выполняются следующие правила векторного сложения моментов:

1) орбитальные моменты количества движения всех N оптических электронов $\mathbf{p}_{l_i}$ ориентируются относительно друг друга так, чтобы

*) Ранее считалось, что резкое разделение спектральных линий на синглетные и триплетные связано с тем, что в природе имеются два различных элемента — парагелий и ортогелий. Эта гипотеза оказалась ошибочной.

**) Эти правила были впервые предложены Расселом и Саундерсом. Поэтому $[L, S]$-связь называют также *рассел — саундерсовской связью*.

суммарный орбитальный момент атома $\mathbf{p}_L$ имел целочисленное значение (в единицах $\hbar$): $\mathbf{P}_L = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_{l_i}$, где $|\mathbf{L}| = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Величина $|\mathbf{L}|$ называется *орбитальным квантовым числом атома* и обозначается L_a;

2) спиновые моменты всех оптических электронов ориентируются параллельно или антипараллельно друг другу. При этом суммарный

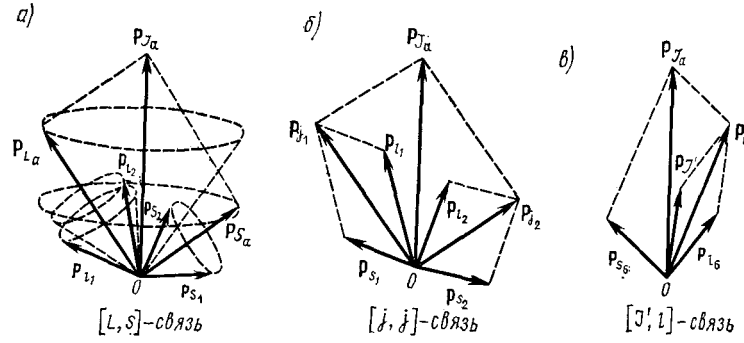


Рис. 6.6

спиновой момент атома должен быть либо целым (в единицах $\hbar$), включая нуль (при четном N), либо полуцелым (при нечетном N): $\mathbf{P}_S = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_{s_i}$. Величина $|\mathbf{S}|$ называется *спиновым квантовым числом атома* и обозначается S_a;

3) суммарные орбитальный $\mathbf{P}_{L_a}$ и спиновый $\mathbf{P}_{S_a}$ моменты взаимно ориентируются таким образом, чтобы полный момент количества движения атома $\mathbf{P}_J$ был либо целым (при четном N), либо полуцелым (при нечетном N). Величина $|\mathbf{J}|$ называется *внутренним квантовым числом атома* и обозначается J_a.

Три квантовых числа S_a, L_a и J_a полностью характеризуют взаимную ориентацию моментов количества движения оптических электронов атома. В векторной модели атома при нормальной связи принимается, что векторы, характеризующие спиновые моменты количества движения $\mathbf{p}_{s_1} = \hbar\mathbf{s}_1$ и $\mathbf{p}_{s_2} = \hbar\mathbf{s}_2$, совершают прецессию вокруг направления вектора $\mathbf{P}_{S_a}$. Соответственно векторы $\mathbf{p}_{l_1}$ и $\mathbf{p}_{l_2}$ прецессируют вокруг направления вектора $\mathbf{P}_{L_a}$. В свою очередь векторы $\mathbf{P}_{S_a}$ и $\mathbf{P}_{L_a}$ участвуют в прецессии при движении вокруг направления полного момента атома $\mathbf{P}_{J_a}$ (рис. 6.6, *а*). Для атома гелия $N = 2$. Поэтому в случае антипараллельной ориентации спинов (парагелий) $S_a = 0$, а в случае ортогелия $S_a = 1$. В первом случае внутреннее квантовое число J_a может принимать лишь одно значение $J_a = L_a$.

При $S_a = 1$ квантовое число J_a может иметь три значения: $(L_a + 1)$, L_a и $(L_a - 1)$ для любых значений L_a, кроме $L_a = 0$ *). При

*) Значение $J_a = L_a$ соответствует случаю, когда векторы $\mathbf{L}_a$ и $\mathbf{S}_a$ ориентированы относительно друг друга под углом 120°.

$L_a = 0$ имеется только одно значение $J_a = S_a = 1$. Степень мультиплетности термов (статистический вес) определяется величиной $g = (2S_a + 1)$. При $S_a = 0$ $g = 1$, при $S_a = 1$ $g = 3$.

Каждая тройка квантовых чисел (S_a, L_a, J_a) характеризует определенное энергетическое состояние атома. Естественно, что энергия терма зависит также от значения главных квантовых чисел обоих электронов атома гелия и состояния их орбитального движения, т. е. $E = E(n_1, l_1, n_2, l_2, S_a, L_a, J_a)$. Если бы эту зависимость удалось выразить аналитически, то получилась бы формула, значительно более сложная, чем формула (6.10), описывающая тонкую структуру спектра атома водорода и атомов щелочных металлов. Для атома гелия энергия терма должна зависеть в общем случае от семи квантовых чисел. Очевидно, это очень сложная задача. Однако в ее решении нет большой необходимости, поскольку наиболее типичным является вариант, когда лишь один из электронов атома гелия переходит на возбужденные уровни, а второй остается в наинизшем энергетическом $1s$-состоянии ($n_1 = 1$, $l_1 = 0$). Это существенно упрощает задачу, так как при $n_1 = 1 = \text{const}$, $l_1 = 0$, $L_a = l_2$ и $n_2 = n$ энергия является функцией только четырех квантовых чисел: $E = E(n, L_a, S_a, J_a)$. Учитывая, что $S_a = 0$ и $S_a = 1$, получим две системы термов (см. рис. 6.5), положение которых зависит лишь от трех квантовых чисел: $E = E(n, L_a, J_a)_{S_a = 0,1}$.

В табл. 6.1 приведены обозначения возможных энергетических уровней для парагелия и ортогелия. Как видно из таблицы, без учета принципа Паули векторная модель атома гелия содержит два различных одноквантовых состояния: 1^1S_0 и 1^3S_1. Однако принцип Паули запрещает существование в одноквантовом состоянии двух электронов с параллельными спинами (при этом у электронов совпадали бы все четыре квантовых числа: $n_1 = n_2 = 1$, $l_1 = l_2 = 0$,

Таблица 6.1

n	L_a	Парагелий $S_a = 0$		Ортогелий $S_a = 1$	
		J_a	Обозначения термов	J_a	Обозначения термов
1	0	0	1^1S_0	1	1^3S_1
2	0	0	2^1S_0	1	2^3S_1
	1	1	2^1P_1	2, 1, 0	$2^3P_2, 2^3P_1, 2^3P_0$
3	0	0	3^1S_0	1	3^3S_1
	1	1	3^1P_1	2, 1, 0	$3^3P_2, 3^3P_1, 3^3P_0$
	2	2	3^1D_2	3, 2, 1	$3^3D_3, 3^3D_2, 3^3D_1$
4	0	0	4^1S_0	1	4^3S_1
	1	1	4^1P_1	2, 1, 0	$4^3P_2, 4^3P_1, 4^3P_0$
	2	2	4^1D_2	3, 2, 1	$4^3D_3, 4^3D_2, 4^3D_1$
	3	3	4^1F_3	4, 3, 2	$4^3F_4, 4^3F_3, 4^3F_2$

$m_1 = m_2 = 0$, $\mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_2$). В спектре атома гелия действительно отсутствуют все линии, которые могли испускаться при переходах из возбужденных состояний в 1^3S_1-состояние. Анализ спектра атома гелия, а также спектров других элементов показал, что в них всегда отсутствуют линии, соответствующие переходам в такие состояния, для которых два или большее число электронов обладают всеми одинаковыми квантовыми числами. Именно этот экспериментальный факт привел В. Паули (1925) к необходимости высказать *принцип запрета* (см. § 5.2), согласно которому в любом атоме (или какой-либо другой квантовой системе—ионе, молекуле, кристалле) не может находиться более одного электрона со всеми одинаковыми квантовыми числами, полностью характеризующими его состояние.

Таким образом, нормальным для атома гелия является терм 1^1S_0. Индексы 1 и 3 сверху слева у символа состояния обозначают мультиплетность (кратность) уровня. Они позволяют различать синглетные и триплетные состояния, например 2^1P_1 и 2^3P_1, 3^1P_1 и 3^3P_1, 3^1D_2 и 3^3D_2 и т. д., обозначения которых иначе совпадали бы. Как видно из энергетической диаграммы рис. 6.5, триплетные термы обычно лежат глубже соответствующих синглетных термов. Например, первый триплетный терм 2^3S_1 расположен ниже синглетного терма 2^1S_0 на 0,8 эВ. Следует отметить, что эти состояния атома Не являются *метастабильными*, поскольку на переход в более низкое квантовое состояние 1^1S_0 наложен двойной запрет: в соответствии с правилом отбора для орбитального квантового числа $\Delta l = \pm 1$ и спинового квантового числа $\Delta S = 0$. Ввиду этого запрета время жизни атомов гелия, возбужденных каким-либо образом (например, с помощью электронного удара) в состояния 2^1S_0 и 2^3S_1, имеет порядок миллисекунды *). Таким образом, метастабильные атомы гелия являются носителями значительной (по атомным масштабам) энергии, которая может передаваться другим атомам, например в результате так называемых *резонансных ударов* (см. § 6.3). Этот процесс находит широкое применение в газовых лазерах.

Отношение статистических весов уровней атомов ортогелия и парагелия $(g_o/g_п) = 3$. Ввиду этого заселенность уровней ортогелия всегда втрое больше, а следовательно, и линии ортогелия должны быть втрое интенсивнее линий парагелия. Это и наблюдается в опыте. Наиболее характерной из всех спектральных линий гелия является желтая линия с длиной волны $\lambda = 587{,}5$ нм, возникающая при переходах электронов из состояний 3^3D в состояния 2^3P (с учетом правила отбора $\Delta J_a = 0, \pm 1$). Главная синглетная серия линий $1S_0$—n^1P_1 лежит в далекой УФ-области, триплетные серии линий—в ИК-,

*) Возвращение атома гелия из метастабильного состояния в основное в лабораторных условиях происходит за счет столкновений с другими атомами и со стенками разрядных камер. В космических условиях, где столкновения являются маловероятными, можно наблюдать линии, соответствующие переходам, запрещенным в дипольном приближении. Этот запрет не является строгим, он указывает лишь на малую вероятность такого перехода. Как указано в § 3.14, вероятность квадрупольных переходов в оптическом диапазоне в 10^5—10^6 раз меньше дипольных.

видимой и ближней УФ-областях спектра. Ввиду существования правила отбора $\Delta S_a = 0$ *интеркомбинационные переходы* между синглетными и триплетными термами являются маловероятными, поэтому интеркомбинационные линии очень слабые. Например, наблюдается малоинтенсивная линия с длиной волны $\lambda = 59{,}14$ нм, возникающая при переходе между триплетным состоянием $^3P_{1,2}$ и синглетным состоянием $^1S_0$. Такой переход может происходить лишь при одновременном повороте спина электрона, что является маловероятным.

Заметим, что в спектрах атомов щелочноземельных металлов, также имеющих два валентных электрона, атомные термы, как и у гелия, распадаются на синглетные и триплетные. В отличие от спектра атома Не у этих элементов наблюдаются интеркомбинационные линии заметной интенсивности, что связано с нарушением запрета $\Delta S = 0$ за счет сильного спин-орбитального взаимодействия, которое увеличивается по мере возрастания числа N электронов в атоме.

§ 6.3. ВЕКТОРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМОВ С ДВУМЯ И БО́ЛЬШИМ ЧИСЛОМ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Символика атомных спектров. Как и в случае атома гелия, при возбуждении атомов с двумя и бо́льшим числом валентных электронов обычно на возбужденные уровни переходит лишь один из электронов. Именно такие случаи и будем здесь рассматривать. Одновременное возбуждение двух и большего числа электронов — явление менее вероятное, а спектр при этом получается намного сложнее.

Рассмотрим сначала некоторые вопросы символики атомных спектров и эмпирические правила. В спектроскопии термы, описывающие состояния атома, делятся на *четные* и *нечетные*. Первые соответствуют четной сумме орбитальных моментов всех валентных электронов $\left(\sum_i l_i\right)$, вторые — нечетной. Нечетный терм принято обозначать справа сверху индексом 0. Например, для HeI при $l_1 = 0$ четность терма зависит от величины l_2. Термы S, D, G — четные, термы P^0, F^0 — нечетные. При нормальной $[L, S]$-связи в мультиплетах обычно выполняется так называемое *правило интервалов*. Например, для терма, состоящего из пяти уровней с различными значениями J_a ($^5D_{0,1,2,3,4}$), интервалы между уровнями Δ относятся как 1:2:3:4.

Взаимное расположение термов определяется следующими двумя эмпирическими *правилами Хунда*:

1) при данной электронной конфигурации терм лежит тем глубже, чем больше S_a (а следовательно, чем больше мультиплетность $g = 2S_a + 1$) и L_a (допустимое при заданной мультиплетности) *);

*) Мультиплетность терма $g = (2S_a + 1)$ определяет число уровней в терме при $L_a \geqslant S_a$. Если $S_a \geqslant L_a$, то число уровней равно $2L_a + 1$ (неполный мультиплет),

2) если число электронов, заполняющих оболочку, меньше половины максимально возможного значения, то наиболее глубокий уровень терма должен иметь наименьшее возможное значение J_a (*нормальные*, или *правильные*, *термы*). Если заполнение оболочки превышает половину максимально возможного, то нижайший уровень будет характеризоваться наибольшим возможным значением J_a (*обращенные*, или *неправильные*, *термы*). Например, для HeI порядок уровней $^3P_{0,1,2}$ *обращенный* (см. рис. 6.5). При возбуждении электрона на очень высокие уровни (а также при возрастании числа валентных электронов) нормальная связь, а следовательно, и правило интервалов нарушается.

Максимально возможное число эквивалентных электронов (одинаковые n и l, но разные m и s) с учетом принципа Паули составляет $2(2l+1)$, так как магнитное квантовое число m при заданном l принимает значение $(2l+1)$. Следовательно, в s-состоянии может находиться не более двух электронов, в p-состоянии — не более шести электронов, в d-состоянии — не более 10 электронов, в f-состоянии — не более 14 электронов и т. д. (см. табл. 6.2).

Таблица 6.2

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Обозначение уровня	Магнитное квантовое число m	Спиновое квантовое число s	Максимально возможное число электронов в оболочке $2(2l+1)$	Максимально возможное число электронов в слое $2n^2$	Обозначение слоя
1	0	1*s*	0	−1/2, +1/2	2	2	*K*
2	0	2*s*	0	−1/2, +1/2	2	8	*L*
	1	2*p*	−1, 0, +1	−1/2, +1/2	6		
3	0	3*s*	0	−1/2, +1/2	2	18	*M*
	1	3*p*	−1, 0, +1	−1/2, +1/2	6		
	2	3*d*	−2, −1, 0, +1, +2	−1/2, +1/2	10		
4	0	4*s*	0	−1/2, +1/2	2	32	*N*
	1	4*p*	−1, 0, +1	−1/2, +1/2	6		
	2	4*d*	−2, −1, 0, +1, +2	−1/2, +1/2	10		
	3	4*f*	−3, −2, −1, 0, +1, +2, +3	−1/2, +1/2	14		
5	0	5*s*	0	−1/2, +1/2	2	50	*O*
	1	5*p*	−1, 0, +1	−1/2, +1/2	6		
	2	5*d*	−2, −1, 0, +1, +2	−1/2, +1/2	10		
	3	5*f*	−3, −2, −1, 0, +1, +2, +3	−1/2, +1/2	14		
	4	5*g*	−4, −3, −2, −1, 0, +1, +2, +3, +4	−1/2, +1/2	18		

Группу, состоящую из максимально возможного числа электронов, принято обозначать, указывая это число справа сверху у символа данного состояния (например, s^2, p^6, d^{10} и т. д.).

У каждой подобной группы ввиду ее замкнутости отсутствуют результирующие моменты количества движения $\mathbf{P}_L$, $\mathbf{P}_S$ и $\mathbf{P}_J$, т. е. происходит взаимная компенсация моментов всех электронов, входящих в замкнутую группу. Такие группы имеют единое обозначение $^1S_0$. Если из замкнутой группы удалить некоторое число электронов, то оставшаяся группа будет иметь такие же результирующие моменты количества движения, что и удаленная. Поэтому состояние группы, число электронов в которой больше половины максимально возможного, можно определить, зная состояние группы электронов, число которых равно числу электронов, недостающих до максимального.

Согласно векторной модели атома эквивалентными являются, например, такие конфигурации электронов, как p^5 и p^1, p^4 и p^2, d^9 и d^1, f^{13} и f^1 и т. д. Отсутствие электрона в данной оболочке эквивалентно наличию в ней дырки, состояние которой характеризуется теми же квантовыми числами, что и состояние вылетевшего электрона.

Нормальная, или [L, S]-связь. При определении числа термов, а следовательно, числа допустимых правилами отбора переходов можно использовать любой тип связи между моментами количества движения в атоме, так как с изменением типа связи изменяется лишь энергетическое положение терма, а число термов остается неизменным. В спектроскопии имеется *принцип инвариантности Эренфеста*, согласно которому результирующее состояние атома при заданной электронной конфигурации характеризуется одним и тем же набором полных квантовых чисел J_a независимо от типа связи между моментами количества движения электронов. Тип связи может изменяться не только при переходе от одного атома к другому, но и в одном и том же атоме при изменении главного квантового числа n возбужденных состояний оптического электрона. Естественно, что с изменением n число термов не должно изменяться. Проиллюстрируем это на следующем примере.

Пусть один из двух валентных электронов находится в p-состоянии ($l_1=1$, $s_1=1/2$), а второй — в d-состоянии ($l_2=2$, $s_2=1/2$). При малых значениях n_1 и n_2 электроны находятся близко друг от друга и основным взаимодействием будет взаимодействие их однотипных моментов количества движения, т. е. будет осуществляться [L, S]-связь. При этом типе связи для рассматриваемого примера $L_a=1, 2, 3$, $S_a=0, 1$, а следовательно, $J_a=0, 1, 2, 3, 4$. Получается 12 возможных квантовых состояний:

$$^1P_1,\ ^3P_0,\ ^3P_1,\ ^3P_2,$$
$$^1D_2,\ ^3D_1,\ ^3D_2,\ ^3D_3,$$
$$^1F_3,\ ^3F_2,\ ^3F_3,\ ^3F_4.$$

При нормальной [L, S]-связи должна быть типичная мультиплетная структура (синглеты, триплеты) и выполняться правило интер-

валов. Однако, как указывалось, этот тип связи осуществляется лишь тогда, когда добавка к энергии за счет спин-орбитального взаимодействия намного меньше интервала между уровнями мультиплетов с разными L_a и S_a.

[j, j]-связь. Этот тип связи соответствует другому предельному случаю, когда энергия спин-орбитального взаимодействия между моментами $\mathbf{p}_l$ и $\mathbf{p}_s$ одного электрона преобладает над другими видами взаимодействий. Естественно, что при [j, j]-связи не имеют физического смысла моменты $\mathbf{P}_{L_a}$, $\mathbf{P}_{S_a}$, а следовательно, квантовые числа L_a, S_a и символы термов S, P, D и т. д. Физический смысл сохраняет лишь полный момент количества движения атома $\mathbf{P}_{J_a}$ и полное квантовое число $\mathbf{J}_a$. При [j, j]-связи векторно складываются моменты $\mathbf{p}_{l_i}$ и $\mathbf{p}_{s_i}$ для каждого электрона в результирующий момент $\mathbf{p}_{j_i}$ ($\mathbf{p}_{j_i} = \mathbf{p}_{l_i} + \mathbf{p}_{s_i}$). Затем моменты $\mathbf{p}_{j_i}$ всех электронов данной конфигурации, складываясь, образуют полный момент количества движения атома $\mathbf{P}_{J_a} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_{j_i}$ (см. рис. 6.6, *б*).

Рассматривая ту же электронную конфигурацию, включающую два электрона: один в p-состоянии ($l_1 = 1$, $s_1 = 1/2$), другой — в d-состоянии ($l_2 = 2$, $s_2 = 1/2$), определим j_i для каждого из этих электронов. Для p-электрона $j_1 = 1 \pm 1/2 = 1/2$ и $3/2$, для d-электрона $j_2 = 2 \pm 1/2 = 3/2$ и $5/2$. Чтобы найти все возможные значения J_a, вначале составим пары различных значений j_1 и j_2, а затем для каждой пары найдем все целые значения J_a, лежащие между максимальным и минимальным значениями алгебраической суммы $|j_1 \pm j_2|$. В результате получим следующие состояния:

1) $j_1 = 1/2$, $j_2 = 3/2$, $J_a = 1, 2$;
2) $j_1 = 3/2$, $j_2 = 3/2$, $J_a = 0, 1, 2, 3$;
3) $j_1 = 1/2$, $j_2 = 5/2$, $J_a = 2, 3$;
4) $j_1 = 3/2$, $j_2 = 5/2$, $J_a = 1, 2, 3, 4$.

Поскольку старая символика не имеет физического смысла, при рассматриваемом типе связи термы обозначают $[j_1, j_2]_{J_a}$. Для нашего примера будем иметь квантовые состояния:

1) $[1/2, 3/2]_1$, $[1/2, 3/2]_2$;
2) $[3/2, 3/2]_0$, $[3/2, 3/2]_1$, $[3/2, 3/2]_2$, $[3/2, 3/2]_3$;
3) $[1/2, 5/2]_2$, $[1/2, 5/2]_3$;
4) $[3/2, 5/2]_1$, $[3/2, 5/2]_2$, $[3/2, 5/2]_3$, $[3/2, 5/2]_4$.

Таким образом, снова получились 12 термов с теми же значениями $J_a = 0, 1, 2, 3, 4$, как это и следует из принципа адиабатической инвариантности. Если в электронной конфигурации больше двух электронов, то обозначения становятся еще сложнее, но принцип определения числа возможных термов остается тем же.

Промежуточная связь. Кроме двух предельных типов связи [L, S] и [j, j] возможны промежуточные связи, в частности [J', l]-связь, которая проявляется в случаях, когда в атоме могут

быть выделены две взаимодействующие группы электронов. Например, у атомов инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) при возбуждении одного из шестерки валентных p-электронов в более высокие энергетические состояния возникает подгруппа из пяти эквивалентных электронов, взаимодействующая с возбужденным оптическим электроном, находящимся в некотором состоянии nx. Так как состояние p^5 эквивалентно состоянию p^1, то отсюда следует, что подгруппа из пяти электронов может находиться в двух состояниях: $2^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ (индекс 2, как и для атомов щелочных металлов, означает, что эти термы—дублетные). Обозначая момент количества движения этой подгруппы электронов $\mathbf{P}_{J'}$, а соответствующее квантовое число J', получим, что $J' = l' \pm s' = 1/2$ и $3/2$. Взаимодействие момента $\mathbf{P}_{J'}$ с орбитальным моментом $\mathbf{p}_{l_6}$ шестого электрона обусловливает появление ряда квантовых состояний, характеризуемых моментом количества движения $\mathbf{P}_{L'}$ и соответствующим квантовым числом L', которое может принимать полуцелые значения (через единицу) от $J' + l_6$ до $|J' - l_6|$. С учетом двух возможных ориентаций спина шестого электрона полный момент атома $J_a = L' \pm s_6 = L' \pm 1/2$ (см. рис. 6.6, *в*).

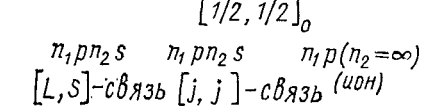


Рис. 6.7

Для рассматриваемого примера, когда возбужденный электрон перешел в nd-состояния ($l_6 = 2$), получим $L' = 3/2$ и $5/2$ (для $J' = 1/2$) и $L' = 1/2$, $3/2$, $5/2$ и $7/2$ (для $J' = 3/2$). Следовательно, $J_a = L' \pm 1/2 = 1$ и 2 (для $J' = 1/2$, $L' = 3/2$), $J_a = 2$ и 3 (для $J' = 1/2$, $L' = 5/2$), $J_a = 0$ и 1 (для $J' = 3/2$, $L' = 1/2$), $J_a = 1$ и 2 (для $J' = 3/2$, $L' = 3/2$), $J_a = 2$ и 3 (для $J' = 3/2$, $L' = 5/2$) и $J_a = 3$ и 4 (для $J' = 3/2$, $L' = 7/2$). Эти состояния обозначают $[J', l]_{J_a}$: $[1/2, 2]_{1,2}$; $[1/2, 2]_{2,3}$; $[3/2, 2]_{0,1}$; $[3/2, 2]_{1,2}$; $[3/2, 2]_{2,3}$; $[3/2, 2]_{3,4}$. Снова получается 12 квантовых состояний с $J_a = 0, 1, 2, 3, 4$.

Полезно рассмотреть еще один пример, наглядно иллюстрирующий процесс перехода от $[L, S]$- к $[j, j]$-связи, при возрастании главного квантового числа возбужденного электрона.

Пусть в атоме с двумя валентными электронами один находится в n_1p-состоянии, а второй—в n_2s-состоянии. Если значения n_1 и n_2 малы, то электроны находятся рядом и взаимодействие их однотипных моментов количества движения друг с другом приводит к $[L, S]$-связи. При этом возникают четыре терма—один синглетный $^1P_1$ и три триплетных $^3P_0$, $^3P_1$ и $^3P_2$, хорошо выполняется правило интервалов и триплет лежит ниже синглета (рис. 6.7). Увеличение n_2 приводит к тому, что связь между электронами ослабевает и основным становится спин-орбитальное взаимодействие. При $n_2 \to \infty$ n_1p-состояние оставшегося иона соответствовало бы $j_1' = 1/2$ и

$j_1'' = 3/2$, т. е. было бы дублетным: $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$. Наличие второго электрона в s-состоянии ($l_2 = 0$) обусловливает взаимодействие между спиновым моментом этого электрона $\mathbf{p}_{s_2}$ и моментами $\mathbf{p}_{j_1'}$ и $\mathbf{p}_{j_1''}$. Так как $\mathbf{p}_{s_2}$ может ориентироваться либо параллельно, либо антипараллельно: $\mathbf{p}_{j_2'}$ или $\mathbf{p}_{j_1''}$, то возникают четыре попарно располагающихся уровня с $J_a = 0$, 1 и $J_a = 1, 2$. Это соответствует $[j, j]$-связи.

§ 6.4. СПЕКТРЫ АТОМОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Символика атомных термов. Атомы инертных газов (Ne I, Ar I, Kr I, Xe I, Rn I) имеют замкнутую электронную оболочку, состоящую из двух s-электронов и шести p-электронов (конфигурация s^2p^6). Полный момент количества движения для такой оболочки равен нулю, а следовательно, равны нулю и все три квантовых числа L_a, S_a и J_a, характеризующих данное состояние. Поэтому нормальным (основным) состоянием подобных атомов будет $^1S_0$. При возбуждении одного из электронов атома возникает новая конфигурация — s^2p^5nx. Поскольку состояние p^5 эквивалентно состоянию p^1, конфигурации иона инертного газа соответствуют два терма $^2P^0_{1/2}$ и $^2P^0_{3/2}$ (индекс 0 означает, что это состояние нечетное).

Рассмотрим, например, термы атома Ne I ($Z = 10$), нормальное состояние которого характеризуется конфигурацией $1s^22s^22p^6{}^1S_0$. Все возможные термы шестого электрона внешней оболочки атома Ne I и сходных с ним ионов приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Электронная конфигурация						Термы с пределом $^2P^0_{1/2}$	Термы с пределом $^2P^0_{3/2}$
$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$		
2	2	6				$^1S_0$	
2	2	5	1			$^1P^0_1$, $^3P^0_0$	$^3P^0_1$, $^3P^0_2$
2	2	5		1		$^1S_0$, $^1P^0_1$, $^3P^0_1$, $^3P^0_2$	$^1D_2$, $^3S_1$, $^3P^0_0$, $^3D_1$, $^3D_2$, $^3D_3$
2	2	5			1	$^3D_1$, $^3D_2$, $^3F^0_2$, $^3F^0_3$	$^1P^0_1$, $^1D_2$, $^1F^0_3$, $^3P^0_0$, $^3P_1$, $^3P^0_2$, $^3D_3$, $^3F^0_4$
Предельные термы при $[j, j]$-связи (Ne II)						$^2P^0_{1/2}$	$^2P^0_{3/2}$

Видно, что конфигурации $2p^53s$ соответствуют четыре уровня, конфигурации $2p^53p$ — 10 уровней, а конфигурации $2p^53d$ — 12 уровней. Такой же набор термов имеется у атомов остальных инертных газов *). При переходе от одного атома к другому заменяются лишь

*) Следует иметь в виду, что с нарушением $[L, S]$-связи символы S, P, D и т. д. теряют физический смысл и необходимо вводить другую символику термов.

главные квантовые числа. Как указывалось в § 6.2, для инертных газов из-за сильного отступления от $[L, S]$-связи правило интервалов не выполняется, а расположение термов $^3P^0_{0,1,2}$ в триплете является обращенным (см. рис. 6.5 и 6.8). Как видно из рис. 6.8, при $n=3$ еще можно различить синглетное и триплетное состояния. С ростом n_2 характерное разделение термов на синглеты и триплеты исчезает, расстояние между термами $p^5ns^3P^0_2$ и $p^5ns^3P^0_1$, а также $p^5ns^1P^0_1$ и $p^5ns^3P^0_0$ убывает и в пределе при $n_2 \to \infty$ получается ионизированное состояние Ne II.

При $[j, j]$-связи конфигурации $2p^53s$ Ne I (или np^5ns для других

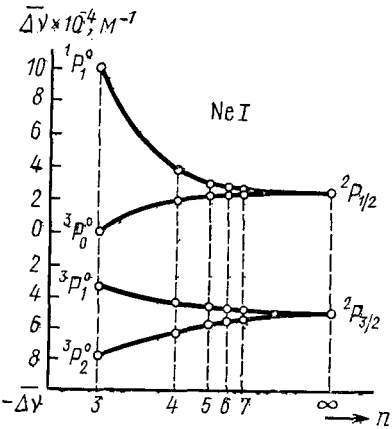


Рис. 6.8

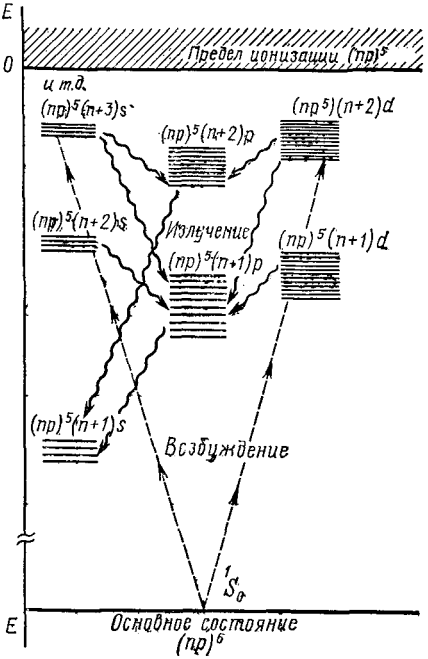


Рис. 6.9

атомов инертных газов) соответствуют следующие четыре состояния: $(1/2,\ 1/2)_0$; $(1/2,\ 1/2)_1$; $(3/2,\ 1/2)_1$ и $(3/2,\ 1/2)_2$. Конфигурация $2p^53p$ Ne I (np^5np для любых инертных газов) характеризуются 10 термами: $(1/2,\ 1/2)_{0,1}$; $(1/2,\ 3/2)_{1,2}$; $(3/2,\ 1/2)_{1,2}$; $(3/2,\ 3/2)_{0,1,2,3}$. В символах промежуточной $[J', l]$-связи конфигурация np^5ns также имеет четыре состояния: $[1/2,\ 0]_{0,1}$; $[3/2,\ 0]_{1,2}$, а конфигурация np^5np — 10 состояний. В современной спектроскопии используется несколько иная символика (*обозначения Рака*) для термов, соответствующих промежуточной связи: символ состояния валентного электрона записывается перед квадратными скобками, в которых приводится величина L' (т. е. возможные значения суммы J' и l). Тогда для конфигурации np^5ns получим: $3s'\,[1/2]^0_0$, $3s'\,[1/2]^0_1$, $3s\,[1^1/_2]^0_1$, $3s[1^1/_2]^0_2$. Штрих при s означает, что это состояние относится к меньшему значению J' (т. е. к $J'=1/2$). Сверху справа у скобки стоит значок нечетности состояния, а снизу справа — величина J_a. Для конфигурации np^5np в атоме Ne получим 10 состояний: $3p'\,[1/2]_0$, $3p'\,[1/2]_1$, $3p'\,[1^1/_2]_1$, $3p'\,[1^1/_2]_2$, $3p\,[1/2]_0$, $3p\,[1/2]_1$, $3p\,[1^1/_2]_1$, $3p\,[1^1/_2]_2$,

$3p\,[2^1/_2]_2$, $3p\,[2^1/_2]_3$. Кроме обозначений термов по Ракá, в литературе можно встретить обозначения термов атомов инертных газов по Пашéну. В табл. 6.4 сопоставлены все встречающиеся в спектроскопии обозначения термов атома неона Ne I. Всего в атоме Ne (как и в других атомах инертных газов) 12 d-состояний. В табл. 6.4 для краткости приведена лишь часть из них. Необходимо иметь в виду, что хотя обозначения Пашена и употребляются иногда ввиду их краткости (см. рис. 6.10), эту символику следует считать устаревшей и лишенной физического смысла.

Спектры излучения. Обобщенная диаграмма уровней электронных конфигураций атомов инертных газов приведена на рис. 6.9. По общему правилу, вытекающему из принципа суперпозиции состояний (см. § 3.14), в спектре атома неона комбинируют четные и нечетные термы (правило Лапорта). При этом выполняется правило отбора для полного квантового числа: $\Delta J_a = 0, \pm 1$, кроме $J_1 = 0 \to J_2 = 0$. Нормальный уровень $s^2p^6\,{}^1S_0$ у всех атомов с замкнутой электронной оболочкой лежит очень глубоко. Поэтому линии, соответствующие переходам на этот уровень с уровней s^2p^5ns, расположены

Таблица 6.4

Обозначения Пашéна	Электронная конфигурация	Нормальная [L, S]-связь	Промежуточная [J', l]-связь. Обозначения Ракá	[j, j]-связь
$1s_5$	$2p^5\left(^2P^0_{3/2}\right)3s$	$^3P^0_2$	$3s\,[1\ ^1/_2]^0_2$	$[3/2,\ 1/2]_2$
$1s_4$	$2p^5\left(^2P^0_{3/2}\right)3s$	$^3P^0_1$	$3s\,[1\ ^1/_2]^0_1$	$[3/2,\ 1/2]_1$
$1s_3$	$2p^5\left(^2P^0_{1/2}\right)3s$	$3P^0_0$	$3s'\,[1/2]^0_0$	$[1/2,\ 1/2]_0$
$1s_2$	$2p^5\left(^2P^0_{1/2}\right)3s$	$^1P^0_1$	$3s'\,[1/2]^0_1$	$[1/2,\ 1/2]_1$
$2p_{10}$	$2p^5\left(^2P^0_{3/2}\right)3p$	$3S_1$	$3p\,[1/2]_1$	$[3/2,\ 1/2]_1$
$2p_9$	$2p^5\left(^2P^0_{3/2}\right)3p$	$3D_3$	$3p\,[2\ ^1/_2]_3$	$[3/2,\ 3/2]_3$
$2p_8$	$2p^5\left(^2P^0_{3/2}\right)3p$	$3D_2$	$3p\,[2\ ^1/_2]_2$	$[3/2,\ 3/2]_2$
$2p_7$	$2p^5\left(^2P^0_{3/2}\right)3p$	$3D_1$	$3p\,[1\ ^1/_2]_1$	$[3/2,\ 3/2]_1$
$2p_6$	$2p^5\left(^2P^0_{3/2}\right)3p$	$1D_2$	$3p\,[1\ ^1/_2]_2$	$[3/2,\ 1/2]_2$
$2p_3$	$2p^5\left(^2P^0_{3/2}\right)3p$	$^3P_0$	$3p\,[1/2]_0$	$[3/2,\ 3/2]_0$
$2p_5$	$2p_5\left(^2P_{1/2}\right)3p$	$^1P_1$	$3p'\,[1\ ^1/_2]_1$	$[1/2,\ 3/2]_1$
$2p_4$	$2p^5\left(^2P_{1/2}\right)3p$	$^3P_2$	$3p'\,[1\ ^1/_2]_2$	$[1/2,\ 3/2]_2$
$2p_2$	$2p^5\left(^2P_{1/2}\right)3p$	$^3P_1$	$3p'\,[1/2]_1$	$[1/2,\ 1/2]_1$
$2p_1$	$2p^5\left(^2P_{1/2}\right)3p$	$^4S_0$	$3p'\,[1/2]_0$	$[1/2,\ 1/2]_0$
$3d_6$	$2p^5\left(^2P_{3/2}\right)3d$	$3P^0_0$	$3d\,[1/2]^0_0$	$[3/2,\ 3/2]_0$
$3d_5$	$2p^5\left(^2P_{3/2}\right)3d$	$^3P^0_1$	$3d\,[1/2]^0_1$	$[3/2,\ 5/2]_1$
$2d'_4$	$2p^5\left(^2P_{3/2}\right)3d$	$^3F^0_4$	$3d\,[3\ ^1/_2]^0_4$	$[3/2,\ 5/2]_4$
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
$3s''_1$	$2p^5\left(^2P^0_{1/2}\right)3d$	$^3F^0_2$	$3d'\,[2\ ^1/_2]^0_2$	$[1/2,\ 5/2]_2$
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .

в далекой УФ-области (в атоме неона, например, этот переход соответствует энергии кванта ~ 16 эВ). Термы $2s^2 2p^5 3s^3 P_0^0$ (или, по Ракá, $3s'\,[1/2]_0^0$) и $2s^2 2p^5 3s^3 P_2^0$ $(3s\,[1^1/_2]_2^0)$ атома Ne являются метастабильными, так как переход запрещен из-за отбора по J_a.

Группа из 10 состояний $2s^2 2p^5 3p$ лежит примерно на 18 эВ выше основного состояния. Это состояние, как и терм $^1S_0$,— четное, поэтому переходы между ними невозможны. Типичным примером разрешенных переходов в атоме Ne является группа линий, соответствующая переходам между четным $2s^2 2p^5 3p$ и нечетным $2s^2 2p^5 3s$ состояниями. В соответствии с правилом отбора по J_a между этими конфигурациями осуществляется 30 переходов, расположенных в области от 800 до 540 нм («красные» линии Ne I). Конфигурация $s^2 p^5 nd$ имеет нечетные термы, т. е. переходы $p^5 nd \longrightarrow p^5 np$ также являются разрешенными, а переходы $p^5 nd \longrightarrow p^5 ns$ запрещены.

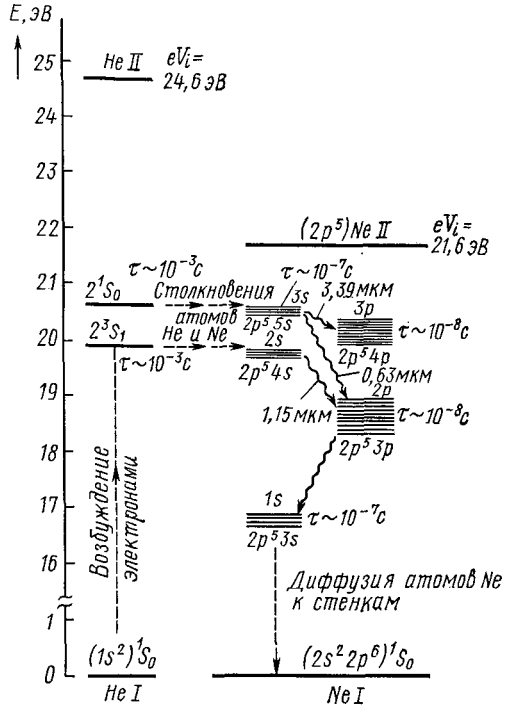


Рис. 6.10

На рис. 6.10 сопоставлены энергетические диаграммы атомов гелия и неона. Видно, что метастабильные состояния атома He 2^3S_1 и 2^1S_0 по энергиям очень близки соответственно к состояниям $2p^5 4s$ и $2p^5 5s$ атома Ne (различие энергий не превышает нескольких десятых электрон-вольта).

Это обстоятельство используется в газоразрядном гелий-неоновом лазере для создания инверсии населенности между уровнями $2s$ и $2p$ ($\lambda \approx 1{,}15$ мкм), $3s$ и $2p$ ($\lambda \approx 0{,}632$ мкм), $3s$ и $3p$ ($\lambda \approx 3{,}39$ мкм) *). Электроны газоразрядной плазмы кроме атомов He возбуждают непосредственно атомы Ne, в том числе переводят атомы в нижние рабочие состояния лазера. Это приводит к уменьшению инверсии населенности на рабочих переходах. Так как уровень $1s$ (состояние $2p^5 3s$) является метастабильным, то его населенность, возрастающая по мере роста мощности накачки, ограничивает мощность излучения лазера. Возрастание давления Ne сверх определенного значения не способствует росту мощности, поскольку с увеличением концентрации атомов Ne повышается вероятность *радиационного захвата* (*самопоглощения*) лазерных квантов самими атомами неона на переходе $2p \longrightarrow 1s$. Это увеличивает эффективное время жизни нижнего рабочего уровня

*) Здесь и на рис. 6.10 для краткости использованы не обозначения Ракá, а обозначения Пашéна.

лазера, т. е. уменьшает инверсию населенности. По этой причине в гелий-неоновом лазере парциальное давление неона выбирают на полпорядка или даже на порядок ниже парциального давления гелия, осуществляющего эффективную накачку рабочих уровней за счет резонансных столкновений атомов He с атомами Ne. Поскольку единственным способом перехода атомов Ne с метастабильных уровней $1s(2p^53s)$ в основное состояние является столкновение их со стенками сосуда, коэффициент усиления света гелий-неоновой активной средой оказывается обратно пропорциональным диаметру газоразрядной трубки.

§ 6.5. РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ И ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Характеристическое и тормозное излучение. Кроме оптических линейчатых спектров, атомы могут испускать и более высокочастотное характеристическое излучение, лежащее в рентгеновском диапазоне спектра. Такое излучение испускают атомы всех элементов, за исключением самых легких. Рентгеновское излучение обычно возникает при бомбардировке мишеней из различных элементов пучком электронов, обладающих достаточной энергией E_p. Спектр рентгеновского излучения всегда имеет *коротковолновую границу* (*граница Дьюэна — Ханта*) и представляет собой суперпозицию линейчатого спектра, характерного для каждого элемента Периодической системы Д. И. Менделеева, и сплошного (тормозного) спектра (рис. 6.11, *а*). Рентгеновское излучение представляет собой процесс, обратный фотоэффекту (см. § 10.7), т. е. процессу испускания электронов под действием квантов света.

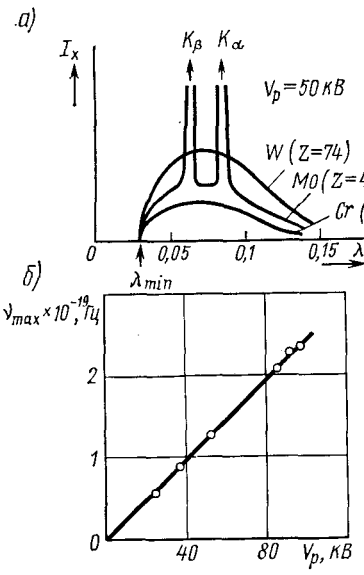


Рис. 6.11

Интенсивность непрерывного спектра составляет лишь малую долю от интенсивности в центре характеристических линий (для случая, соответствующего рис. 6.11, эта доля составляет ~0,01%) *). Распределение интенсивности в сплошном спектре не зависит от материала мишени (антикатода), но изменяется с изменением напряжения V_p, ускоряющего электроны. Согласно квантовой теории электрон, обладая вне мишени кинетической энергией $m_e v^2/2 = |e|V_p$, при торможении любую часть α_X своей энергии может

*) Полная интенсивность непрерывного спектра (интеграл по всем частотам) по порядку величины не отличается от полной интенсивности характеристических линий.

излучать в виде квантов $h\nu$: $h\nu = \alpha_X |e| V_p$. Так как α_X изменяется от нуля до единицы, то спектр излучения при этом оказывается сплошным (переходы между состояниями непрерывного спектра). При $\alpha_X = 1$ электрон всю свою энергию в единичном акте передает фотону, так что $h\nu_{max} = |e| V_p$. Отсюда следует, что $\nu_{max} = (|e|/h) V_p$. Опыт с большой точностью подтверждает эту зависимость (рис. 6.11, *б*). Измеряя ν_{max} и V_p, можно определить постоянную Планка h *). Интенсивность I_X сплошного спектра рентгеновского излучения растет с увеличением атомного номера Z и приблизительно пропорциональна V_p^2.

Характеристические рентгеновские спектры атомов состоят из относительно небольшого числа линий, группирующихся в серии, и схожи по своей структуре у различных элементов. Переход от эле-

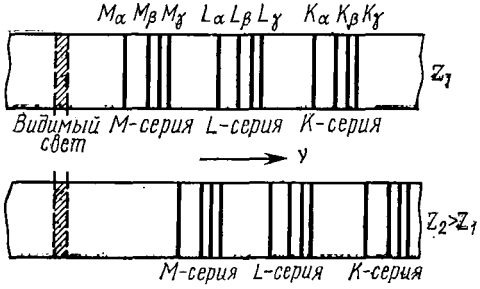


Рис. 6.12

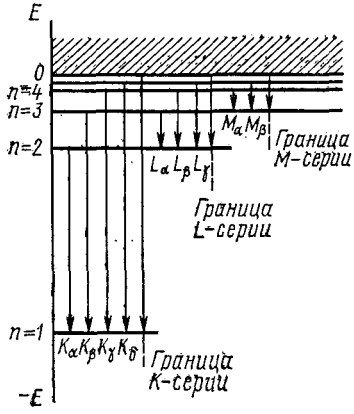


Рис. 6.13

мента с атомным номером Z к элементу с атомным номером $(Z+1)$ не сопровождается изменением структуры линейчатого спектра, а приводит к сдвигу всех характеристических линий в сторону бо́льших частот (рис. 6.12). Самая коротковолновая серия линейчатого спектра называется K-серией. Далее в порядке возрастания длин волн следуют L-, M-, N-, O-, P- и Q-серии. Каждая серия рентгеновских линий подобно оптическим сериям имеет коротковолновую границу, за которой следует сплошной спектр. Линии в сериях принято обозначать буквами греческого алфавита (α, β, γ, δ, ...), причем индекс α относится к самой длинноволновой линии (например, K_α), индекс β—к следующей более коротковолновой линии (K_β) и т. д.

Характеристическое рентгеновское излучение возникает при *внутренней ионизации* атомов, например с помощью электронного удара,

*) Классическая электромагнитная теория излучения, естественно, не может объяснить наличие коротковолновой границы сплошного спектра рентгеновского излучения. Согласно этой теории спектр должен быть сплошным ($0 \leqslant \nu \leqslant \infty$).

когда в атоме появляются вакантные места (*дырки*) на глубоких (основных) оболочках и на них становятся возможными разрешенные правилами отбора переходы электронов из более высоколежащих квантовых состояний (рис. 6.13). Разность энергий начального E_2 и конечного E_1 состояний электрона излучается в виде кванта $h\nu = E_2 - E_1$. Поскольку набор разностей $E_2 - E_1$ характерен для каждого атома, это излучение называют *характеристическим*. Если создать дырку в одноквантовой оболочке, т. е. в K-оболочке атома (см. рис. 6.13 и табл. 6.2), то в это состояние начнутся переходы из двухквантового состояния (K_α), трехквантового состояния (K_β) и т. д. Все эти переходы (вплоть до перехода свободного электрона из состояния $E = 0$ ($n = \infty$) на одноквантовую оболочку, соответствующего границе серии) образуют K-серию характеристического спектра. Переходы электронов из состояний с $E > 0$, в которых они могут обладать любой энергией, являются причиной возникновения сплошного спектра рентгеновского излучения, примыкающего со стороны коротких волн к границе любой рентгеновской серии. Появление L-серии связано с переходами на вакантные места в возбужденной двухквантовой оболочке атома, M-серии — с переходами в трехквантовое состояние и т. д. Интенсивность линий в сериях убывает от α-линий к границе серии. Это объясняется тем, что вероятность встреч электрона из более высокой оболочки с дыркой в более низкой оболочке тем больше, чем ближе эти оболочки друг к другу. Поэтому при ионизации K-оболочки наиболее интенсивной будет K_α-линия. Вероятность испускания K_β-линий будет меньше и т. д. Следует также учитывать, что в атоме с дыркой в одной из внутренних оболочек кроме «радиационных» переходов возможны *безызлучательные переходы*. В последнем случае энергия, выделяющаяся при заполнении дырки электроном из более высокой оболочки, передается электрону из той же самой или какой-либо другой оболочки. В результате из атома вырывается электрон с характерным значением энергии, а во внутренних оболочках атома остаются две дырки (см. § 10.8). Этот процесс называется *эффектом Оже* (П. Оже, 1925).

Закон Мозли. Закономерности в расположении линий, наблюдаемые в рентгеновских спектрах, наиболее просто могут быть получены с помощью формулы, подобной (6.4) для серии Лаймана в оптическом спектре атома водорода*). Это связано с «водородоподобностью» состояний, между которыми происходят переходы. Необходимо только учесть, что когда в K-оболочке возникает дырка, электрон, переходящий в нее из L-оболочки, а также сама дырка в одноквантовой оболочке движутся не в поле «голого» ядра с зарядом eZ, а в поле ядра с некоторым эффективным зарядом $eZ_{эфф} = e(Z-1)$, уменьшенным за счет «экранирующего» действия оставшегося в K-оболочке второго электрона. При этом энергия фотонов

*) Серия Лаймана для водорода является аналогом K-серии рентгеновского излучения для более тяжелых атомов.

при переходе электронов из L-оболочки в K-оболочку

$$h\nu_{K_\alpha} = E_L - E_K = hcR\,(Z-1)^2\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right). \tag{6.11}$$

Отсюда волновое число для K_α линий

$$\bar{\nu}_{K_\alpha} = \frac{3}{4}R\,(Z-1)^2. \tag{6.12}$$

При сравнении с экспериментом удобнее выразить эту зависимость иначе, отложив по осям безразмерные единицы $(\bar{\nu}/R)^{1/2}$ и $(Z=1)$. В результате формула (6.11) примет вид

$$\sqrt{\frac{\bar{\nu}_{K_\alpha}}{R}} = \frac{\sqrt{3}}{2}(Z-1). \tag{6.13}$$

Эта линейная зависимость $\bar{\nu}_{K_\alpha}(Z)$ совпадает с опытным *законом Мозли* (1913), согласно которому

$$\sqrt{\bar{\nu}_i} = C_i\,(Z-a_i), \tag{6.14}$$

где C_i и a_i — постоянные для каждой i-линии характеристического спектра рентгеновского излучения, одинаковые для K-, L- и т. д. серий всех элементов Периодической системы Д. И. Менделеева (рис. 6.14). Например, для K_α-линии всех элементов $C_{K_\alpha} = \sqrt{3R/4}$, $a_{K_\alpha} = 1$.

Как видно из выражения (6.11), рентгеновские K-термы имеют вид

$$E_n = \frac{R\,(Z-1)^2}{n^2},$$

где n — истинное главное квантовое число.

Для других оболочек «константа экранировки» a_i отлична от единицы (величина a_i возрастает при переходе от K-оболочки к L-оболочке и т. д. в соответствии с ростом числа электронов в оболочках) *). В обобщенном виде закон Мозли записывается таким образом:

$$\sqrt{\frac{E_n}{R}} = \frac{1}{n}(Z-a_i). \tag{6.15}$$

Итак, при откладывании по оси абсцисс Z, а по оси ординат $(E_n/R)^{1/2}$ должна получиться прямая с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным $1/n$. Пересечение этой прямой с осью абсцисс дает поправку a_i. Изломы на кривых (см. рис. 6.14) подчеркивают особенности расположения термов, связанные с достраиванием d-

*) Так, для L-оболочки эмпирически определенное значение $a_L = 7{,}5$, для M-оболочки a_M лежит между 17,7 и 15,6. Эти цифры близки к соответствующим предельно возможным числам электронов в оболочке (8 для L-оболочки и 18 для M-оболочки).

и f-оболочек (подробнее см. § 6.6). Закон Мозли используют на практике для определения порядковых номеров элементов.

Тонкая структура линий характеристического рентгеновского спектра. При детальном исследовании характеристических линий рентгеновского спектра была обнаружена их тонкая структура. Оказалось, что все линии K-серий дублетные, а линии других серий имеют еще более сложную структуру. Эта мультиплетная структура является отражением мультиплетной структуры всех оболочек, начиная с двухквантовой. Лишь одноквантовое состояние ввиду отсутствия орбитального момента дважды вырождено по энергии. Двухквантовых L-состояний три (L_{I}, L_{II} и L_{III}). Одно из них s-состояние соответствует случаю $l=0$, $j=1/2$, два других p-состояния — $l=1$, $j=1/2$ и $3/2$. В M-оболочке имеется пять различающихся термов ($l=0$, $j=1/2$; $l=1$, $j=1/2$ и $3/2$; $l=2$, $j=3/2$ и $5/2$), обозначаемых символами M_{I}, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_{V}, в N-оболочке — 7 термов, в O-оболочке — 9 термов (см. рис. 6.14 и 6.15). Переходы между различными уровнями определяются правилами отбора для орбитального квантового числа l ($\Delta l=\pm 1$) и внутреннего квантового числа j ($\Delta j=0,\ \pm 1$). Следует также иметь в виду, что в случае рентгеновского излучения, для которого длина волны сравнима с размерами атома, дипольное приближение при вычислении вероятности переходов не может дать достаточно точных результатов. При этом необходим учет квадрупольных моментов, для которых разрешенными являются переходы с $\Delta l=0,\ \pm 2$, а запрещенными — переходы с $\Delta l=\pm 1$ (см. § 3.14).

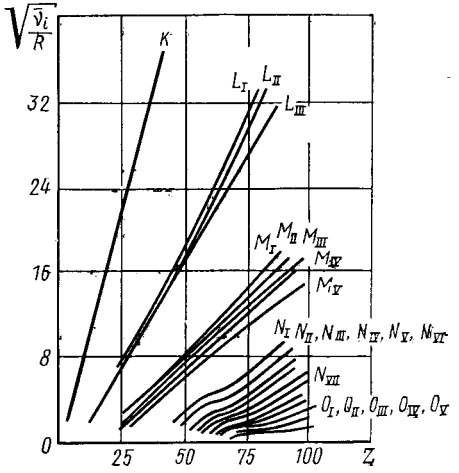


Рис. 6.14

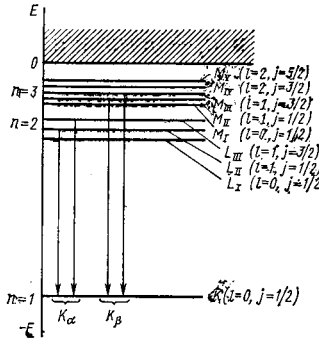


Рис. 6.15

С увеличением разности потенциалов V_p, ускоряющей электроны в рентгеновской трубке, вначале возникают самые длинноволновые серии. Последними появляются K-серии. Каждая линия серии данного элемента характеризуется своим *критическим потенциалом возбуждения* $V_{\text{ркр}}$, соответствующим пороговой энергии, необходимой

Таблица 6.5

Элемент	Na	Fe	Mo	W	U
Z	11	26	42	74	92
$V_{\text{ркр}}$, кВ	1,07	7,1	20	69,3	115,0

Таблица 6.6

Элемент	Потенциалы возбуждения для различных серий, кВ			
	N	M	L	K
Mo	0,06	0,5	2,9	20
U	1,4	5,5	21,7	115,0

для внутренней ионизации той или иной оболочки *). Как следует из энергетической диаграммы уровней атома, приведенной на рис. 6.15, для K-серии данного элемента характерен лишь один критический потенциал возбуждения, соответствующий переводу электрона с K-оболочки на первый свободный уровень, лежащий вблизи $E=0$, для L-серии — три потенциала, для M-серии — пять потенциалов. В табл. 6.5 приведены критические потенциалы возбуждения для K-серий пяти элементов из начала, середины и конца Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Видно, что с ростом Z линии K-серии возбуждаются при все бо́льших значениях $V_{\text{ркр}}$, причем, как и следовало ожидать из закона Мозли, зависимость $\sqrt{V_{\text{ркр}}}$ от Z носит линейный характер. Табл. 6.6 иллюстрирует различие в потенциалах возбуждения для различных серий атомов молибдена и урана.

Поглощение и рассеяние рентгеновского излучения. Проходя через вещество, монохроматический пучок рентгеновского излучения испытывает ослабление в результате двух процессов — поглощения и рассеяния. Коэффициент ослабления μ характеризует убыль начальной интенсивности пучка I_{X_0} на некотором пути dx в результате указанных процессов: $-dI_X = \mu I_X\, dx$. Интегрируя это уравнение вдоль пути пучка в слое вещества толщиной d, получим экспоненциальный закон ослабления:

$$I_X(d) = I_{X_0} \exp(-\mu d). \qquad (6.16)$$

Коэффициент μ имеет размерность $м^{-1}$. Как видно из сравнения двух случаев регистрации поглощения рентгеновского излучения, показанных на рис. 6.16, *а* и *б*, коэффициент μ не является только характеристикой материала, а определяется также в сильной степени геометрией опыта, а именно соотношением между площадью $S_{\text{вх}}$ входного отверстия детектора излучения, поперечным сечением исследуемого пучка S_X, толщиной образца d и расстоянием l между

*) Критические потенциалы возбуждения и ионизации атомов, подтверждающие дискретность энергетических состояний атомов, впервые наблюдались в опытах Дж. Франка и Г. Герца (1914).

образцом и детектором. При $S_{вх} \approx S_X$, $d > S_{вх}^{1/2}$ и $l > (S_{вх})^{1/2}$ ослабление пучка будет определяться не только истинным поглощением с коэффициентом $\mu_{погл}$, но и рассеянием рентгеновского излучения в веществе (коэффициент $\mu_{рас}$). При этом $\mu = \mu_{погл} + \mu_{рас}$. В противоположном случае, когда $S_X \gg S_{вх}$, $(S_{вх})^{1/2} \gtrsim d$, $(S_X)^{1/2} \gtrsim l$, ослабление из-за рассеяния практически не играет роли, поскольку происходит взаимная компенсация квантов, вышедших из прямого пучка, квантами, рассеянными в других частях образца (см. рис. 6.16, *б*). При этом $\mu \approx \mu_{погл}$. Оказывается, что $\mu_{погл} \sim Z^4\lambda^3$, т. е. этот коэффициент существенно зависит от атомного номера Z и длины волны рентгеновского излучения. Например, легко подсчитать, что для одной и той же длины волны поглощение рентгеновского излучения в костном веществе (в основном в фосфорнокислом кальции $Ca_3(PO_4)_2$) в 150 раз сильнее поглощения в веществе ткани (в основном в H_2O) *).

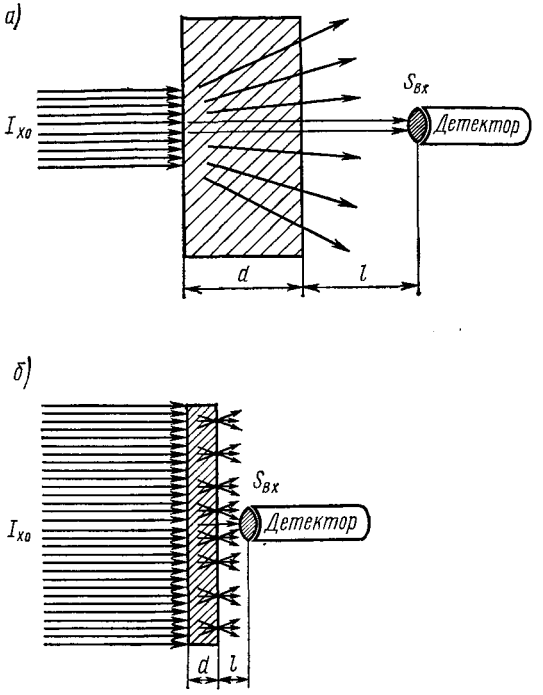


Рис. 6.16

Спектр поглощения рентгеновского излучения (рис. 6.17, *а*) существенно отличается от спектра поглощения в оптическом диапазоне. Если при поглощении света в парáх или в газах наблюдается ряд максимумов, совпадающих с линиями главной серии (фраунгоферовы линии), и лишь при $\nu > \nu_{пр}$ спектр является сплошным (рис. 6.17, *б*), то спектр поглощения рентгеновского излучения сплошной при всех значениях частоты **).

Оптический электрон из состояния с приведенным квантовым числом $n' = 1$ может под действием света переходить в более высокие возбужденные состояния ($n' = 2, 3, 4, \ldots$), поглощая при этом фотоны с энергиями $h\nu_1 = E_{2'} - E_{1'}$, $h\nu_2 = E_{3'} - E_{1'}$, $h\nu_3 = E_{4'} - E_{1'}$ и т. д. В отличие от этого K-оболочка является внутренней, над

*) Для сравнения укажем, что пучок видимого света ослабляется в e раз ($\sim 2{,}7$ раза) в чистой воде толщиной ~ 1 км. Для того чтобы ослабить пучок рентгеновских лучей во столько же раз достаточен слой воды в 5 см.

**) Следует иметь в виду, что масштаб по оси абсцисс на рис. 6.17, *а* примерно в 1000 раз отличается от масштаба на рис. 6.17, *б*.

ней лежат полностью заполненные электронами оболочки, переход на которые запрещен принципом Паули. Поэтому с K-уровня электрон может быть переведен лишь в состояния, лежащие выше самого верхнего заполненного электронами слоя. Это относится и к поглощению рентгеновского излучения L-, M-оболочками. Кривые $\mu_{\text{погл}}(\lambda)$, представленные на рис. 6.17, *а*, можно рассматривать как суперпозицию ряда отдельных зависимостей $\mu_{\text{погл}}(\lambda)$, каждая из которых изменяется по закону $\mu_{\text{погл}} \sim \lambda^3$ и спадает до нуля при значениях λ, совпадающих с границами соответствующих серий. Вероятность фотоионизации атома рентгеновским излучением тем больше, чем ближе энергия кванта $h\nu$ к $h\nu_{\text{гр}}$. Рост $\mu_{\text{погл}}$ в диапазоне длин волн $\lambda_{K\text{гр}} < \lambda < \lambda_{L\,\text{гр}}$ определяется в основном увеличением вероятности поглощения фотонов по мере приближения их энергии к энергии фотоионизации L-оболочки. То же самое можно сказать о ходе кривой $\mu_{\text{погл}}(\lambda)$ в диапазоне длин волн $\lambda_{L\,\text{гр}} < \lambda < \lambda_{M\,\text{гр}}$. Спектр поглощения обнаруживает тонкую структуру вблизи границ L-, M-серий и т. д., связанную со спин-орбитальным (релятивистским) расщеплением соответствующих термов. Как следует из энергетической диаграммы рис. 6.15, имеются три близко расположенных пика у границы L-серии, пять пиков у границы M-серии и т. д.

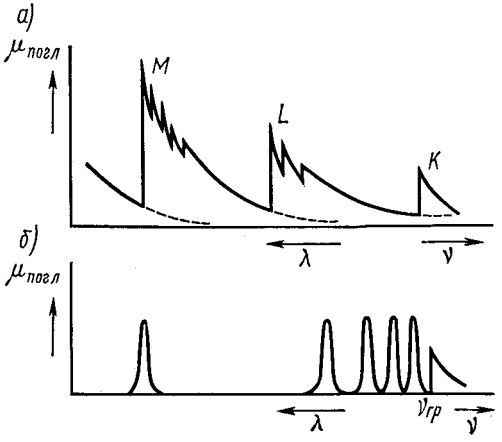


Рис. 6.17

§ 6.6. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Из рассмотренной в § 3.12 теории атома водорода Шредингера следует, что при каждом значении главного квантового числа n имеется n^2 различных квантовых состояний, характеризуемых орбитальным l и магнитным m квантовыми числами. В чисто кулоновском поле ядра эти состояния вырождены. Как следует из уравнения Клейна—Гордона—Фока (см. § 3.13), учет релятивистской поправки снимает вырождение—происходит расщепление уровня на $(2l+1)$ отдельных подуровней. Учет спина в соответствии с уравнением Дирака (см. § 3.13) приводит к удвоению квантовых состояний, доводя их число до $2n^2$ (см. табл. 6.2). В s-состояниях имеется вырождение по спиновой координате, во всех остальных состояниях с $l > 0$ из-за спин-орбитального взаимодействия число термов возрастает до значения $(2l+1)$.

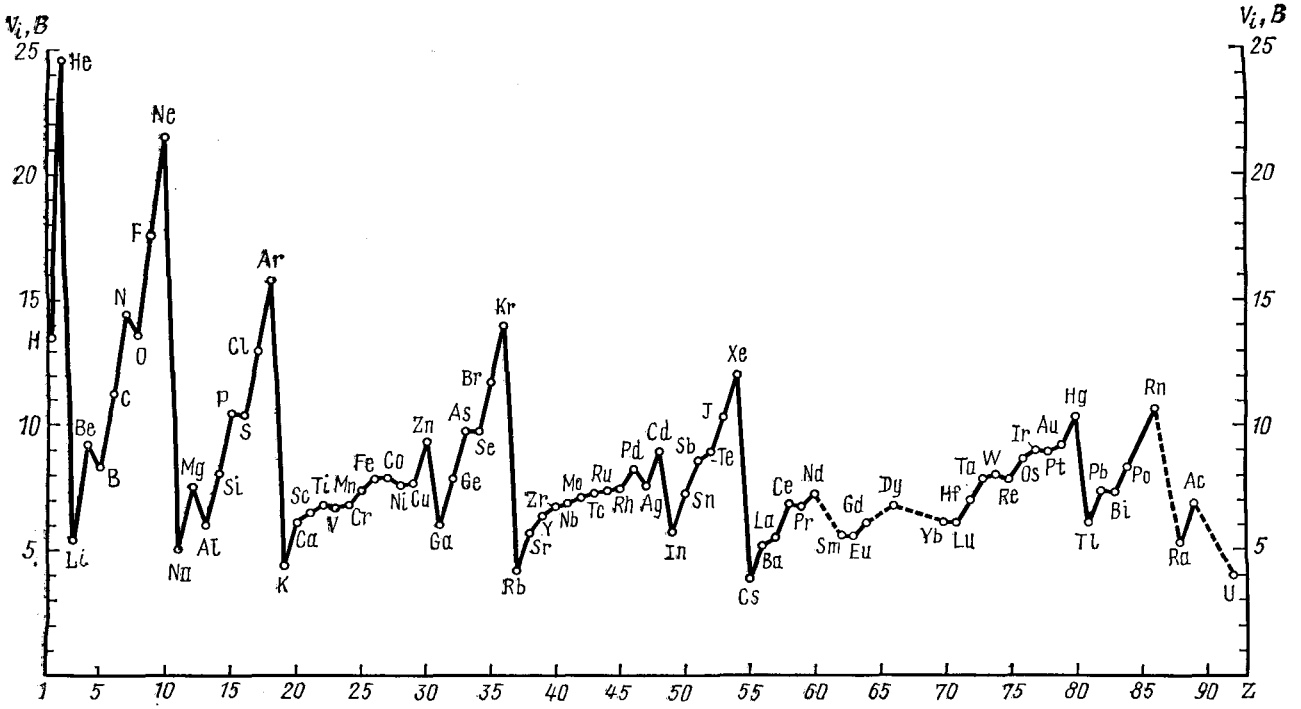

V_i, B
25
20
15
10
5
H
He
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
Ar
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
J
Xe
Cs
Ba
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Dy
Yb
Lu
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
Rn
Ra
Ac
U
1
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
Z

Рис. 6.18

Четверка квантовых чисел (n, l, m, s) полностью характеризует состояние каждого электрона в любом атоме. Квантовомеханическое описание поведения электронов в многоэлектронных атомах с помощью одноэлектронных орбиталей хорошо подтверждается соответствием выводов, вытекающих из этой теории, с закономерностями *Периодической системы элементов Д. И. Менделеева* (1869). Проверкой этого соответствия могут служить, например, оптические спектры атомов, характеризующие состояние наружных электронных оболочек, и рентгеновские спектры, отражающие состояние внутренних оболочек атомов.

Принцип неразличимости тождественных квантовых частиц и вытекающий из него принцип запрета Паули для электронов (см. § 5.2) совместно с принципом стремления любой системы к минимуму энергии представляют собой основу, на которой базируется современная теория периодического изменения оптических, химических и электрических свойств атомов при монотонном возрастании заряда eZ их ядер, а следовательно, полного числа электронов в оболочке. Если бы не существовало запрета Паули, то все электроны в любом атоме находились бы в 1s-состоянии. Однако стремление любой квантовой системы, содержащей частицы Ферми, к минимуму энергии ограничено принципом Паули.

Как следует из предыдущего рассмотрения, свойства атомов различных элементов могут быть очень близкими и периодически повторяться с ростом Z, если у них совпадает и периодически повторяется электронная структура наружных (валентных) оболочек. Из табл. 6.2 видно, что в одноквантовом K-слое в нормальном состоянии атома может находиться не более двух электронов, что реализуется у гелия. В L-слое ($n=2$) может «уместиться» только восемь электронов — два в s-оболочке и шесть в p-оболочке. Это замкнутая оболочка неона. В M-слое ($n=3$) может расположиться 18 электронов — два в s-оболочке, шесть в p-оболочке и 10 в d-оболочке. Для N-слоя к этим оболочкам добавляется еще f-оболочка, в которой имеется 14 вакантных мест. Таким образом, «емкость» N-слоя составляет 32 электрона. В O-слое ($n=5$) теоретически можно «уместить» 50 электронов (к s-, p-, d- и f-оболочкам здесь добавляется g-оболочка с 18 вакантными местами).

Распределение электрона по возможным квантовым состояниям для всех известных в настоящее время элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева приведено в табл. 6.7. Здесь же даны обозначения соответствующих слоев и оболочек, а также *первые ионизационные потенциалы атомов.*

Зависимость ионизационных потенциалов V_i элементов от их атомного номера приведена на рис. 6.18. Видно, что значение V_i минимально у одновалентных атомов щелочных металлов, на внешней оболочке которых имеется только один электрон в s-состоянии. Максимальные значения V_i принимает у атомов инертных газов, имеющих полностью заполненные s-p-оболочки. Ионизационный потенциал резко изменяется при переходе от одного элемента к другому внутри первого ($n=1$), второго ($n=2$) и третьего ($n=3$) периодов таблицы Мен-

Таблица 6.7

Период	Z	Элемент	K	L		M			N				O				P			Q	Ионизационный потенциал V_i, В
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6f	7s	
1	1	H	1																		13,595
	2	He	2																		24,58
2	3	Li	2	1																	5,39
	4	Be	2	2																	9,32
	5	B	2	2	1																8,29
	6	C	2	2	2																11,264
	7	N	2	2	3																14,54
	8	O	2	2	4																13,61
	9	F	2	2	5																17,418
	10	Ne	2	2	6																21,559
3	11	Na	2	2	6	1															5,138
	12	Mg	2	2	6	2															7,64
	13	Al	2	2	6	2	1														5,98
	14	Si	2	2	6	2	2														8,149
	15	P	2	2	6	2	3														10,55
	16	S	2	2	6	2	4														10,357
	17	Cl	2	2	6	2	5														13,01
	18	Ar	2	2	6	2	6														15,755
4 Группа железа	19	K	2	2	6	2	6		1												4,339
	20	Ca	2	2	6	2	6		2												6,11
	21	Sr	2	2	6	2	6	1	2												6,56
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2												6,83
	23	V	2	2	6	2	6	3	2												6,74
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1												6,76
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2												7,43
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2												7,89
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2												7,86
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2												7,63
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1												7,72
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2												9,39
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1											6,00
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2											7,88
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3											9,81
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4											9,75
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5											11,84
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6											13,996

Период	Z	Элемент	K	L		M			N				O				P				Q	Ионизационный потенциал V_i, В
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s		
5 Группа палладия	37	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6			1									4,176
	38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2									5,69
	39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2									6,38
	40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2									6,83
	41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1									6,88
	42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1									7,13
	43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1									7,23
	44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1									7,36
	45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1									7,46
	46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10											8,33
	47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1									7,57
	48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2									8,99
	49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1								5,78
	50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2								7,33
	51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3								8,64
	52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4								9,01
	53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5								10,44
	54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6								12,127
6 Редкоземельные (лантаниды)	55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1					3,893
	56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2					5,21
	57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2					5,61
	58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2					6,91
	59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1		2					5,76
	60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1		2					6,31
	61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1		2					—
	62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1		2					5,6
	63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1		2					5,67
	64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2					6,16
	65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1		2					6,74
	66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1		2					6,82
	67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1		2					—
	68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1		2					6,08
	69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1		2					6,14
	70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1		2					6,26
	71	Ln	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2					6,15
6 Группа платины	72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2					5,5
	73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2					7,88
	74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2					7,98
	75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2					7,87
	76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2					8,7
	77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2					9,2
	78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8		2					8,96
	79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1					9,22
	80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2					10,434
	81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1				6,106
	82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2				7,415
	83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3				7,287
	84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4				8,2
	85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5				9,2
	86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6				10,745

Период	Z	Элемент	K	L		M			N				O				P			Q	Ионизационный потенциал V_i, В
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
7 Актиниды	87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1	3,98
	88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	5,277
	89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	6,89
	90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	2	6	1	2	6,95
	91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2	—
	92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2	6,2
	93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2	
	94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2	
	95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2	
	96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2	
	97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2	
	98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1	2	
	99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1	2	
	100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1	2	
	101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1	2	
	102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1	2	
	103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2	
	104	Ku	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2	
	105	E—Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2	
	106	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	2	

делеева. Это обусловлено возрастанием энергии при $n = \text{const}$ в связи с ростом Z при заполнении соответствующей s- или p-оболочки. В соответствии с «электронной емкостью» K-, L- и M-слоев первый период включает только два атома — водород и гелий, второй и третий периоды — по восемь атомов (от Li до Ne и от Na до Ar). Начиная с калия ($Z = 19$), при заполнении оболочек возникают некоторые «аномалии», которые легко объяснить исходя из относительного энергетического положения различных термов с учетом зависимости энергии терма не только от главного квантового числа n, но и от орбитального квантового числа l. Как следует из формулы (3.326), при данном значении главного квантового числа n энергия электрона в атоме возрастает с увеличением l, т. е. $(\Delta E/\Delta l)_{n=\text{const}} > 0$, а при данном значении орбитального квантового числа l — с ростом n, т. е. $(\Delta E/\Delta n)_{l=\text{const}} > 0$.

Если для легких атомов зависимость энергии от орбитального квантового числа l играет роль лишь небольшой релятивистской поправки, а основное значение имеет зависимость энергии от главного квантового числа n, то с ростом числа электронов в атоме зависимость энергии от l для внешних электронов становится все более существенной. В связи с этим может оказаться, что $E(n+1, l_1)$ будет меньше $E(n, l_2)$ при $l_2 > l_1$. Например, спектроскопические данные об относительном расположении термов указывают, что $E(n=4,\ l=0) < (n=3,\ l=2)$, $E(n=5,\ l=0) < E\ (n=4,\ l=2)$, $E(n=6,\ l=0) < (E=4,\ l=3)$ и $E(n=6,\ l=0) < E\ (n=5,\ l=3)$.

Таким образом, электроны, прежде чем полностью заполнить трехквантовый M-слой из-за стремления системы к минимуму энергии, начинают переходить в $4s$-состояние; $3d$-состояние начинает заполняться лишь со скандия ($Z = 21$), а окончательно $3d$-оболочки заполняются десятью электронами лишь у меди. Элементы с $Z = 21 \div 28$ с недостроенной $3d$-оболочкой образуют *промежуточную* (*переходную*) *группу* из восьми элементов *). Промежуточную группу называют также группой железа, поскольку в нее входит элемент с $Z = 26$ (Fe). Далее следует главная группа из восьми элементов (от меди до криптона). Следующей промежуточной группой элементов, у которой происходит заполнение $4d$-оболочки, является группа палладия, состоящая из восьми элементов. Это заполнение начинается у иттрия ($Z = 39$) и заканчивается у палладия ($Z = 46$). За палладием снова следует главная группа из восьми элементов (от серебра до ксенона). Таким образом, как в четвертом, так и в пятом периодах таблицы Менделеева содержится по 18 элементов. Из табл. 6.7 и рис. 6.18 видно, что пока идет заполнение соответственно $3d$- и $4d$-состояний, ионизационный потенциал с ростом Z остается почти неизменным. Слабо изменяются у элементов промежуточных групп и другие физико-химические свойства, что, как ясно из рассмотрения, объясняется практической неизменностью структуры внешней (валентной) оболочки атомов, ответственной за эти свойства.

Шестой период таблицы Менделеева содержит 32 элемента. Из них 15 элементов (от лантана до лютеция) образуют промежуточную группу *редкоземельных элементов* (*лантаниды*), а семь элементов (от гафния до платины) — промежуточную *группу платины*. В группе лантанидов ($Z = 57 \div 71$) очень слабое изменение ионизационного потенциала (и других физико-химических свойств) с ростом Z обусловлено заполнением недостроенной глубоко лежащей $4f$-оболочки в N-слое, почти полностью «экранированной» от внешних воздействий O- и P-слоями, имеющими у всех лантанидов неизменную электронную структуру. В группе платины ($Z = 72 \div 78$) ионизационный потенциал и другие свойства атомов, зависящие от структуры валентной оболочки, также изменяются слабо с ростом Z (но сильнее, чем у лантанидов). Это связано с тем, что в группе платины достраивающейся является $5d$-оболочка, расположенная непосредственно под P-слоем, состоящим из двух электронов в $6s$-состоянии.

Заканчивается шестой период восьмью элементами главной группы (от Au до Rn), в которой идет постепенное заполнение валентной $6p$-оболочки. При этом, как видно из рис. 6.18, ионизационный потенциал снова начинает заметно изменяться.

В седьмой, последний период таблицы известных к настоящему времени элементов кроме франция ($Z = 87$) и радия ($Z = 88$) входит еще одна промежуточная группа из 15 элементов (от актиния до лоуренсия), называемая *актинидами* (или *актиноидами*). У атомов

*) Элементы с *полностью заполненными* d- и f-оболочками называются элементами *главных групп*, а элементы, у которых происходит постепенное заполнение этих оболочек — элементами *промежуточных групп*.

этой группы происходит постепенное заполнение 5*f*-оболочки в *O*-слое при неизменной электронной структуре более внешних *P*- и *Q*-слоев (см. табл. 6.7). Последние из недавно созданных искусственным путем элементов — 104-й элемент (курчатовий) и 105-й элемент (он еще не имеет окончательного названия и пока называется экатанталом E—Ta), вероятно, не являются актиноидами. Курчатовий по своим свойствам похож скорее на гафний ($Z=72$), а 105-й элемент — на тантал ($Z=73$).

Итак, «химическими аналогами» являются те элементы таблицы Менделеева, которые обладают сходным строением наружной электронной оболочки. Атомы этих элементов имеют сходные оптические спектры (например, Li, Na, K, Pb, Cs, Fr или Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). Повторяемость строения внешней электронной оболочки и является причиной периодичности в химических, оптических и электрических свойствах элементов. *Валентность атома* просто связана с числом электронов во внешнем слое, так как при химических реакциях атомы взаимодействуют друг с другом в основном своими внешними слоями. Сходство дуговых спектров атомов с искровыми спектрами ионов элементов, следующих за ними в таблице Менделеева, легко объясняется тем, что при удалении из внешней оболочки атома с порядковым номером Z одного из электронов для всех элементов главных групп получается такое же строение электронной оболочки иона, как и у атома с порядковым номером $(Z-1)$.

В табл. 6.8 приведены значения энергии, выделяющейся с присоединением одного электрона к различным атомам. Эта энергия

Таблица 6.8

Z	1	2	3	5	6	8	9	10	11	13
Элемент	H	He	Li	B	C	O	F	Ne	Na	Al
Сродство к электрону χ_a, эВ	0,75	0,08	0,52	0,3	1,2	1,46	3,4	0,0	0,35	0,5

Продолжение табл. 6.8

Z	14	15	16	17	18	29	35	36	53	79	80
Элемент	Si	P	S	Cl	Ar	Cu	Br	Kr	I	Au	Hg
Сродство к электрону χ_a, эВ	1,4	0,8	2,1	3,8	0,0	1,9	3,6	0,0	3,3	2,4	1,8

образования из атома отрицательного иона называется *сродством атома к электрону* и обозначается χ_a. Видно, что у атомов инертных газов с замкнутой внешней оболочкой $\chi_a = 0$. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галоидов (F, Cl, Br, I), у которых для образования внешней «октетной» оболочки недостает

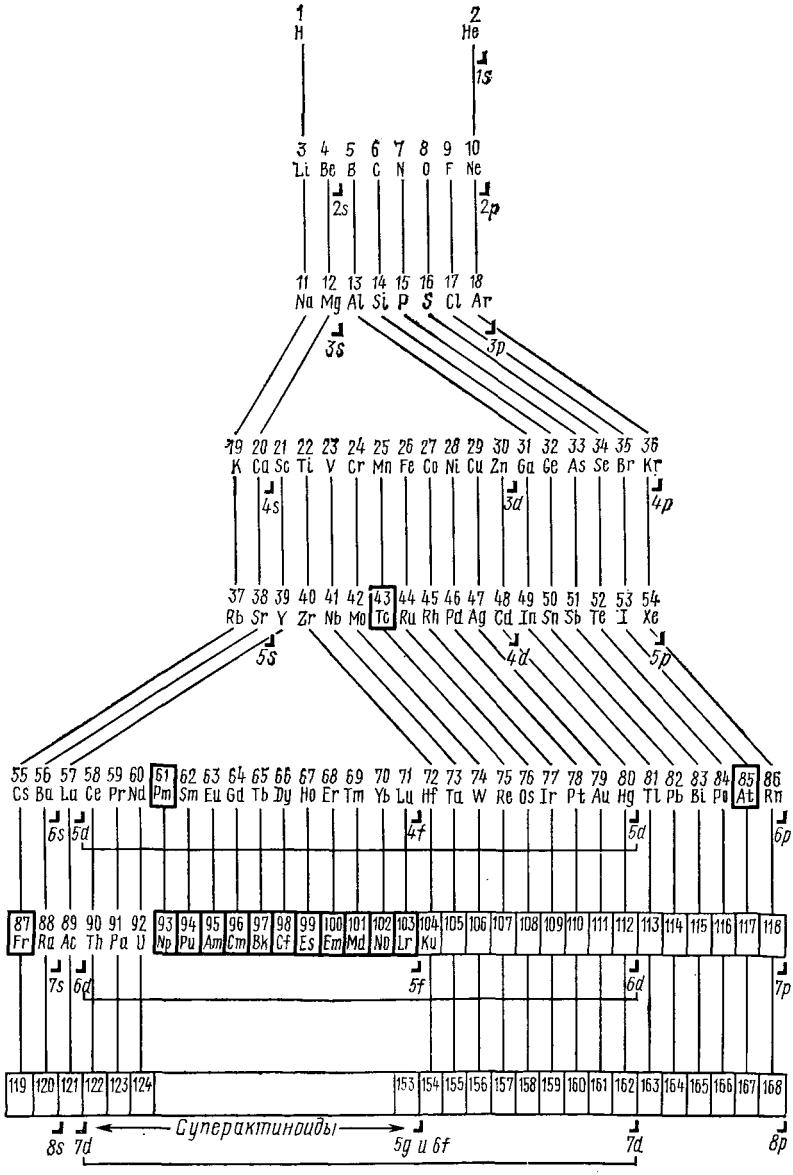


Рис. 6.19

одного электрона. Поскольку у атомов щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs, Fr) внешние электроны очень слабо связаны с атомами, при сближении галоидных атомов (X) со щелочными (M) электрону оказывается выгодней перейти от металла к галоиду с образованием соответствующей молекулы, имеющей так называемую гетерополярную или ионную связь (см. § 5.4). Соответствующая этому процессу реакция может быть записана в виде $M+X \rightarrow M^+ + X^- \rightarrow MX$. Например, $Na+Cl \rightarrow Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$.

На рис. 6.19 приведена Периодическая система элементов (по Г. Сиборгу), в которой кроме уже открытых элементов приведены гипотетические элементы с 106-го по 118-й, «достраивающие» 7-й период таблицы Менделеева до 32 элементов (при этом полностью заполняется $6d$- и $7p$-оболочки, а также новый — 8-й период, состоящий из 32 элементов и включающий в себя гипотетическую группу *суперактиноидов*.

Как известно, тяжелые ядра могут спонтанно делиться *). Вероятность этого процесса согласно гидродинамической модели ядра определяется параметром Z^2/A, где $A=Z+N$ — массовое число. Чем больше этот параметр, тем выше отношение сил кулоновского отталкивания частей ядра к силам «поверхностного натяжения» в «капле» ядерной жидкости, т. е. тем нестабильнее ядро. Например, у атома курчатовия ($Z=104$, $A=260$) период полураспада при спонтанном делении составляет всего 0,3*с*. Явления спонтанного деления — основная причина ограниченного числа стабильных атомов в Периодической системе элементов. Из теории ядра следует, что можно получить элементы вплоть до $Z=126$. При этом возможно, что имеются «острова стабильности» вблизи $Z=110$ и $Z=114$. В настоящее время проводится большая работа по поиску новых элементов.

§ 6.7. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

Опытные закономерности нормального и аномального эффектов Зеемана. Каждый атом Периодической системы при возбуждении испускает только ему присущий спектр частот. Однако как частотой, так и поляризацией светового излучения атомов все же можно в некоторой степени управлять путем внешнего воздействия на атом. Такое воздействие осуществляется при помещении излучающих атомов в магнитное $\overline{\mathcal{H}}$ или электрическое $\overline{\mathcal{E}}$ поле.

Рассмотрим вначале влияние постоянного однородного магнитного поля на атомные спектры. Это влияние впервые было открыто П. Зееманом (1896) и называется *эффектом Зеемана*. Различают *нормальный*, или *простой эффект Зеемана*, и *аномальный*, или *сложный эффект Зеемана* **).

*) Это явление было открыто советскими учеными Г. Н. Флеровым и К. А. Петржаком (1940).

**) Г. Лоренц (1896) создал первую (классическую) теорию эффекта Зеемана, основанную на электромагнитной теории света и представлении о «квазиупругих» лучеиспускающих электронах.

В случае как нормального, так и аномального эффекта Зеемана возбужденный газ или пар, помещенный в магнитное поле (рис. 6.20, *а*), естественно, не изменяет столь радикально своих спектральных характеристик, чтобы произошло изменение характерного спектра свечения. Магнитные добавки к энергетическим термам атомов носят, как правило, характер малых поправок, связанных с взаимодействием атомных магнитных моментов (полного μ_j, орбитального μ_l, спинового μ_s) с внешним магнитным полем $\mathcal{H}$.

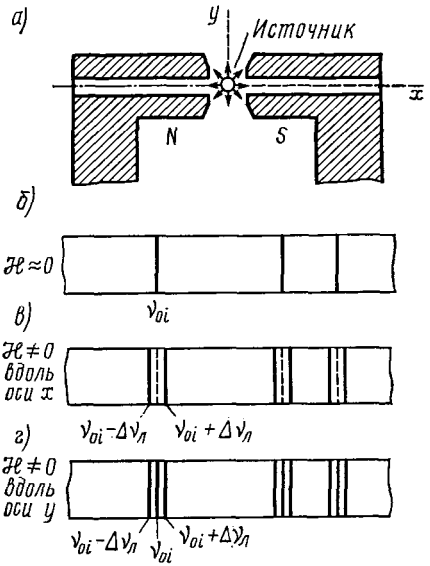


Рис. 6.20

Нормальный эффект Зеемана наблюдается у атомов парагелия (синглетные термы), щелочноземельных элементов, а также атомов цинка, кадмия и ртути. Он состоит в том, что каждая линия спектра ν_{0i}, синглетная при $\mathcal{H}=0$ (рис. 6.20, *б*), при наличии поля расщепляется на три компоненты (рис. 6.20, *г*) с частотами ν_{0i}, $\nu_{0i}+\Delta\nu_л$ и $\nu_{0i}-\Delta\nu_л$, где $\Delta\nu_л=|e|\mathcal{H}/4\pi m_0 c=\mu_B\mathcal{H}/h$ — *лоренцево смещение частоты.*

Важной характеристикой нормального эффекта Зеемана являются особенности, связанные с направлением излучения (импульсом фотонов) и поляризацией зеемановских компонент. При наблюдении излучения вдоль поля (по оси *x*) обнаруживаются только две линии (рис. 6.20, *в*), разделенные интервалом $2\Delta\nu_л$, причем каждая из них имеет круговую поляризацию: смещенная в красную сторону от ν_{0i} — *правокруговую поляризацию* (ПКП), а в фиолетовую — *левокруговую поляризацию* (ЛКП). При излучении в направлении, перпендикулярном полю (по оси *y*), наблюдаются три линейно поляризованные линии — одна не смещенная с вектором поляризации, параллельным $\mathcal{H}$, и две смещенные (на $\Delta\nu_л$ каждая) с векторами

поляризации, перпендикулярными $\overline{\mathcal{H}}$ (рис. 6.21). Смещенные линии с круговой (излучение вдоль $\overline{\mathcal{H}}$) или линейной (излучение перпендикулярно $\overline{\mathcal{H}}$) поляризацией называются соответственно σ^-- и σ^+-компонентами. Несмещенная линия с линейной поляризацией (перпендикулярной $\overline{\mathcal{H}}$) называется π-компонентой *). Фотоны с π-поляризацией могут излучаться только в направлении, перпендикулярном полю.

Аномальный эффект Зеемана наблюдается, когда в отсутствие поля спектральная линия имеет мультиплетный характер (дублет, триплет и т. п.). В случае не очень сильного магнитного поля

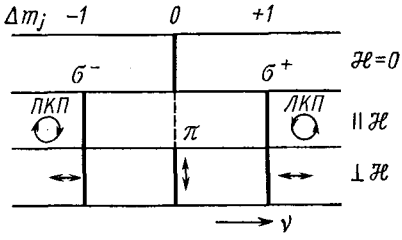


Рис. 6.21

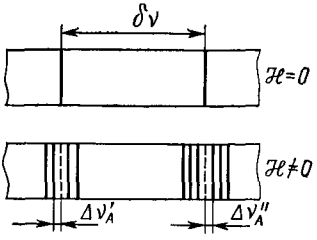


Рис. 6.22

вместо обычного зеемановского триплета получается более сложная структура спектральных линий. Например, при аномальном эффекте Зеемана линии дублетов главной серии щелочных металлов, если вести наблюдение в направлении, перпендикулярном полю, расщепляются следующим образом: одна линия (длинноволновая) дублета — на четыре линии (квартет), а вторая — на шесть (секстет). Следовательно, при этом наблюдается десять спектральных компонент (рис. 6.22). Изменение частоты $\Delta\nu_A$ отдельных линий мультиплетов при аномальном эффекте Зеемана не удовлетворяют выражению Лоренца для $\Delta\nu_л$. Согласно *правилу Рунге* $\Delta\nu_A = \pm(a/b)\Delta\nu_л$, где a и b — *коэффициенты Рунге*, являющиеся небольшими целыми числами. Например, для расщепления дублетных линий главной серии щелочного металла $(a/b) = 2/3$, 4/3 (для длинноволновой линии) и 1/3, 1, 5/3 (для коротковолновой линии).

Еще один опытный факт, называемый *правилом Престона*, состоит в том, что кратность расщепления и коэффициенты Рунге (a/b) зависят от квантовых чисел l_1, j_1 и l_2, j_2, характеризующих начальное и конечное состояния атома при переходе с испусканием фотонов данной линии, но не зависят от главного квантового числа n этих состояний. Таким образом, все дублетные линии данной серии при аномальном эффекте Зеемана расщепляются одинаково.

Наконец, к числу наиболее важных опытных фактов относится *эффект Пашéна—Бáка* (1912): при достаточном увеличении напряженности магнитного поля аномальный эффект Зеемана превращается

*) Правокруговой (σ^-) принято считать такую круговую поляризацию, при которой вращение вектора поляризации происходит по часовой стрелке.

в нормальный. Для того чтобы это произошло, величина зеемановского расщепления должна быть больше разности частот $\delta\nu$ между линиями в мультиплетах (например, дублетах щелочных металлов). Вместо десятикомпонентного мультиплета в сильном поле при излучении щелочного металла вновь получаются три линии с $\Delta\nu = 0$ и $\Delta\nu = \pm\Delta\nu_{\text{л}}$. Классическая теория Лоренца, на которой не будем здесь останавливаться, хорошо объясняя нормальный эффект Зеемана, не может объяснить закономерностей аномального эффекта.

Эффект Зеемана и векторная модель атома. Теория аномального эффекта Зеемана может быть построена лишь с помощью уравнения Дирака, т. е. с учетом спина электрона (см. § 3.13). Как видно из уравнения (3.330), оператор Гамильтона, т. е. полная энергия атома во внешнем поле включает в себя член $(\mu_S\overline{\mathcal{H}})$, характеризующий взаимодействие собственного магнитного момента электрона с магнитным полем. Очевидно, в зависимости от взаимной ориентации μ_S и $\overline{\mathcal{H}}$ эта магнитная добавка к энергии $\Delta\overline{E}_{\overline{\mathcal{H}}}$ может принимать два значения $(\pm\mu_S\overline{\mathcal{H}})$. В общем случае, т. е. с учетом не равного нулю орбитального момента электрона,

$$\Delta E_{\mathcal{H}} = \mu_{J_a}\mathcal{H}\cos(\widehat{\mathbf{J}_a, \overline{\mathcal{H}}}), \tag{6.17}$$

где $\mu_{J_a} = \mu_L + \mu_S$ — полный магнитный момент атома.

Рассмотрим закономерности аномального эффекта Зеемана на основе общей векторной схемы атома в приближении $[L, S]$-связи. Орбитальный и спиновый магнитные моменты атома можно выразить через соответствующие механические моменты количества движения:

$$\mu_L = \mu_B P_L/\hbar, \tag{6.18}$$
$$\mu_S = 2\mu_B P_S/\hbar. \tag{6.19}$$

Эти выражения являются следствием общего соотношения между моментом количества движения $\mathbf{P}$ заряженной частицы (с зарядом e и массой m_0) и создаваемым этим движением магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$. Для орбитального движения $\mu_L/P_L = (e/m_0)/2c$, а для собственных моментов электрона это отношение вдвое больше *): $\mu_S/P_S = (e/m_{0e})/c$. Величина μ/P называется *гиромагнитным отношением* (см. § 1.1). Если, как это обычно принято, гиромагнитное отношение выражать в атомных единицах $(\mu_B/\hbar)$, то для орбитального движения $\mu_L/P_L = g_L$, где $g_L = 1$, а для спинового движения $\mu_S/P_S = g_S$, где $g_S = 2$. Величина g называется *множителем Ланде* или *гироскопическим g-фактором*. Так как g-фактор электрона равен двум (с точностью до радиационных поправок), то направление полного магнитного момента атома $\mu_a = \mu_{J_a}$ не совпадает с направлением полного механического момента атома $\mathbf{P}_{J_a} = \mathbf{P}_{L_a} + \mathbf{P}_{S_a}$ (рис. 6.23) **). С точки

*) Подробнее см. § 3.13, в частности формулу (3.336).

**) Так как заряд электрона отрицательный, то векторы $\mathbf{P}_L$ и μ_L, $\mathbf{P}_S$ и μ_S должны быть в действительности направлены в противоположные стороны. Поскольк-

зрения векторной модели-атома полный магнитный момент μ_{J_a} в слабом внешнем поле $\overline{\mathcal{H}}$ прецессирует с большой скоростью вокруг направления $\mathbf{P}_{J_a}$. Поэтому в формуле (6.17) значение μ_{J_a} следует заменить его средним значением $\langle\mu_{J_a}\rangle$, т. е. рассматривать не мгновенные, а средние значения μ_{J_a}. Разложим μ_{J_a} на составляющую $\mu_\parallel$, параллельную $\mathbf{P}_{J_a}$, и составляющую $\mu_\perp$, перпендикулярную $\mathbf{P}_{J_a}$. Видно, что $\mu_\perp = 0$, так как при усреднении по времени каждому направлению $\mu_\perp$ найдется противоположное. Таким образом, среднее по времени $\langle\mu_{J_a}\rangle$ от магнитного момента атома совпадает с составляющей $\mu_\parallel$. Выражение (6.17) с учетом усреднения принимает вид

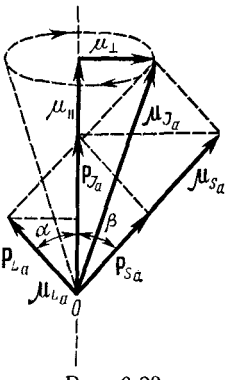


Рис. 6.23

$$\langle\Delta E_{\mathcal{H}}\rangle = -\mu_\parallel \mathcal{H} \cos\left(\widehat{\mathbf{P}_{J_a}, \overline{\mathcal{H}}}\right), \qquad (6.20)$$

где

$$\mu_\parallel = \frac{1}{\hbar}\mu_B P_{L_a} \cos\left(\widehat{\mathbf{P}_{L_a}, \mathbf{P}_{J_a}}\right) + \\ + \frac{2}{\hbar}\mu_B P_S \cos\left(\widehat{\mathbf{P}_S, \mathbf{P}_{J_a}}\right). \qquad (6.21)$$

Из рис. 6.23, используя формулу для квадрата стороны, лежащей против острого угла, находим

$$\cos\alpha = \cos\left(\widehat{\mathbf{P}_L, \mathbf{P}_J}\right) = \frac{P_L^2 + P_J^2 - P_S^2}{2P_L P_J}, \qquad (6.22)$$

$$\cos\beta = \cos\left(\widehat{\mathbf{P}_S, \mathbf{P}_J}\right) = \frac{P_S^2 + P_J^2 - P_L^2}{2P_S P_J}. \qquad (6.23)$$

С учетом (6.22) и (6.23) выражение (6.21) принимает вид

$$\mu_\parallel = \frac{\mu_B P_J}{\hbar}\left(1 + \frac{P_J^2 + P_S^2 - P_L^2}{2P_J}\right). \qquad (6.24)$$

Как следует из формулы (3.246), $P_L^2 = L(L+1)\hbar^2$. Отметим лишь, что в § 3.11 рассматривался не момент атома $\mathbf{P}_{L_a}$, а момент $\mathbf{P}_l$ жесткого квантового ротатора (ЖКР), но это различие в обозначениях не принципиальное. Формула (3.246) справедлива не только для орбитального момента, но и для ЖКР любой природы. Очевидно, она сохраняется и для полного момента $\mathbf{P}_{J_a}$, который при $\mathbf{P}_{S_a} = 0$ превращается в $\mathbf{P}_{L_a}$, и для собственного момента электрона $\mathbf{P}_{S_a}$. Поэтому можно написать, что $P_{J_a}^2 = J_a(J_a+1)\hbar^2$ и $P_S^2 = S_a(S_a+1)\hbar^2$.

ку важно только направление прямой, вдоль которой ориентирован каждый из моментов, знаком заряда электрона здесь можно пренебречь.

Подставляя эти значения моментов атома в формулу (6.24), получим

$$\mu_{\parallel}=\frac{\mu_B P_{J_a}}{\hbar}\left[1+\frac{J_a(J_a+1)+S_a(S_a+1)-L_a(L_a+1)}{2J_a(J_a+1)}\right], \qquad (6.25)$$

или

$$\frac{\mu_{\parallel}}{P_{J_a}}=g_a\left(\frac{\mu_B}{\hbar}\right), \qquad (6.26)$$

где

$$g_a=1+\frac{J_a(J_a+1)+S_a(S_a+1)-L_a(L_a+1)}{2J_a(J_a+1)} \qquad (6.27)$$

—g-фактор атома, находящегося в состоянии с квантовыми числами J_a, S_a и L_a.

Как показано в § 3.11, пространственное квантование орбитального момента $\mathbf{P}_l$ ЖКР характеризуется магнитным квантовым числом m, которое может принимать $(2l+1)$ значений от $-l$ до $+l$, т. е. $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l$. В отсутствие внешнего магнитного поля в атоме имеется вырождение по магнитному квантовому числу. При наличии магнитного поля это вырождение, характерное для любого центрально-симметричного поля из-за появления магнитной добавки к энергии, снимается, т. е. вместо синглетных термов появляются мультиплеты, состоящие из $(2l+1)$ уровней. Аналогично при учете спина в рамках модели $[L, S]$-связи происходит пространственное квантование полного момента количества движения $\mathbf{P}_{J_a}$: проекция этого момента на направление внешнего магнитного поля может принимать только определенные, квантовые значения, кратные постоянной Планка $\hbar$:

$$P_{J_a\mathscr{H}}=M_{J_a}\hbar, \qquad (6.28)$$

где M_{J_a}—*магнитное квантовое число атома*, которое может принимать все целочисленные значения от $+J_a$ до $-J_a$, т. е. всего $(2J_a+1)$ различных значений.

Это означает, что косинус угла между $\mathbf{P}_{J_a}$ и $\overline{\mathscr{H}}$ также может принимать лишь определенные значения, а именно:

$$\cos\left(\widehat{\mathbf{P}_{J_a}, \overline{\mathscr{H}}}\right)=P_{J_a\mathscr{H}}/P_{J_a}=M_{J_a}\hbar/P_{J_a}. \qquad (6.29)$$

Подставляя выражения (6.25) и (6.29) в формулу (6.20), окончательно получим

$$\langle\Delta E_{\mathscr{H}}\rangle=-M_{J_a}\mu_B\left[1+\frac{J_a(J_a+1)+S_a(S_a+1)-L_a(L_a+1)}{2J_a(J_a+1)}\right]\mathscr{H}, \qquad (6.30)$$

или

$$\langle\Delta E_{\mathscr{H}}\rangle=-M_{J_a}\mu_B g_a\mathscr{H}. \qquad (6.30а)$$

При $S_a=0$, $J_a=L_a$ (синглетные линии) из формулы (6.30) следует, что $g_a=1$. При $L_a=0$ $J_a=S_a$ и $g_a=2$. Если в атоме имеется

только один валентный электрон, то $L_a = l$, а $M_{J_a} \to m$. Условие $S_a = 0$ выполняется в атомах парагелия, щелочноземельных металлов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), Zn, Cd и Hg. У всех этих атомов спины валентных электронов скомпенсированы, следовательно, $g_a = 1$, и в магнитном поле спектральные линии расщепляются в соответствии с нормальным эффектом Зеемана. Магнитную добавку к энергии (6.30а) при этом можно записать в виде

$$\langle \Delta E_{\mathcal{H}} \rangle = -m\mu_B \mathcal{H}. \qquad (6.31)$$

Вытекающее из квантовомеханического рассмотрения зеемановское расщепление спектральных линий без учета спина $\Delta\nu_{\mathcal{H}} = \langle \Delta E_{\mathcal{H}} \rangle / h = e\mathcal{H}/4\pi c$ в точности совпадает с чисто классическим лоренцевским расщеплением $\Delta\nu_Л$.

Влияние спина (для атомов, у которых $S_a \neq 0$) проявляется в том, что зеемановское расщепление определяется при заданном $\mathcal{H}$ не численным значением магнетона Бора μ_B, а произведением $g_a\mu_B$, где g_a-фактор есть функция от квантовых чисел L_a, S_a и J_a, не зависящая от главного квантового числа n. Эти теоретические соображения являются объяснением эмпирического правила Престона. Величина расщепления линии определяется разностью энергий комбинирующих термов:

$$\Delta\nu_A = \Delta E_1/h - \Delta E_2/h = (\mu_B \mathcal{H}/h)(M_{J_1} g_1 - M_{J_2} g_2), \qquad (6.32)$$

или

$$\Delta\nu_A / \Delta\nu_Л = (M_{J_1} g_1 - M_{J_2} g_2) = a/b. \qquad (6.32а)$$

Так как величина $(M_{J_1} g_1 - M_{J_2} g_2) = a/b$ в общем случае представляет собой рациональную дробь, то находит теоретическое объяснение и правило Рунге. Число магнитных подуровней всегда равно $(2J_a + 1)$, а правила отбора для магнитного квантового числа M_{J_a} те же, что и для магнитного числа m (см. § 3.14): $\Delta M_{J_a} = 0, \pm 1$. Переходы с $\Delta M_{J_a} = 0$ соответствуют π-компонентам спектра излучения, а переходы с $\Delta M_{J_a} = \pm 1$ — $\sigma^{\pm}$-компонентам. Переходы, для которых $|\Delta M_{J_a}| > 1$, в дипольном приближении запрещены.

Если напряженность магнитного поля непрерывно повышать, то расщепление линий $\Delta\nu_A$ для аномального эффекта Зеемана будет линейно возрастать с увеличением $\mathcal{H}$ до тех пор, пока аномальное зеемановское расщепление $\Delta\nu_A$ не превысит дублетное расщепление $\delta\nu$ (см. рис. 6.22). Такое поле уже нельзя считать слабым по сравнению с внутриатомными полями. В случае такого сильного возмущения атомных термов аномальный эффект Зеемана переходит в нормальный (*эффект Пашена—Бака*). Квантовомеханическое объяснение этого эффекта состоит в следующем. В сильном магнитном поле спин-орбитальное взаимодействие можно считать слабым по отношению к взаимодействию орбитального и спинового моментов с внешним магнитным полем. При этом квантовое число J_a теряет физический смысл, так как каждый из моментов $\mathbf{P}_{S_a}$,

$\mathbf{P}_{L_a}$ ориентируется во внешнем поле в соответствии с правилами пространственного квантования. Состояние атома характеризуется квантовыми числами L_a и m_{L_a}, S_a и m_{S_a}. Магнитные добавки к энергии имеют вид $\Delta E_{\mathcal{H},\, m_L} = -m_{L_a}\mu_B\mathcal{H}$, $\langle \Delta E_{\mathcal{H},\, m_S}\rangle = -2m_{S_a}\mu_B\mathcal{H}$. Следовательно, суммарное изменение энергии электрона в атоме

$$\langle \Delta E_{m_L,\, m_S}\rangle = \langle \Delta E_{m_L}\rangle + \langle \Delta E_{m_S}\rangle = -\mu_B\mathcal{H}\,(m_{L_a} + 2m_{S_a}), \quad (6.33)$$

где m_L и m_S — соответственно целые орбитальное и спиновое квантовые числа (они характеризуют возможные проекции орбитального и спинового моментов на направление внешнего поля).

В дипольном приближении для m_L и m_S справедливы следующие правила отбора: $\Delta m_L = 0,\ \pm 1,\ \Delta m_S = 0$. Как следует из формулы (6.33), переходы между атомными уровнями в сильном поле дают обычный нормальный эффект Зеемана. Действительно, при $\Delta m_L = 0,\ \Delta m_S = 0$ получается несмещенная π-компонента, а при $\Delta m_S = \pm 1,\ \Delta m_S = 0$ — две симметрично смещенные $\sigma^{\pm}$-компоненты.

Эффект Зеемана для атома с одним оптическим электроном. Поскольку квантовое число $j = l \pm s$ принимает в этом случае полуцелые значения, проекции полного момента $\mathbf{p}_j = \hbar\mathbf{j} = \hbar(\mathbf{l} + \mathbf{s})$ на направление внешнего поля также получаются полуцелыми:

$$\hbar j \cos(\widehat{\mathbf{j},\ \mathcal{H}}) = \hbar m_j, \quad (6.34)$$

где m_j — магнитное квантовое число, принимающее значения от $-j$ до $+j$, т. е. всего $(2j+1)$ полуцелых значений *): $m_j = -j$, $-(j-1)$, ..., $-1/2$, $+1/2$, ..., $+(j-1)$, $+j$. Правила отбора для m_j такие же, как и для m: $\Delta m_j = 0,\ \pm 1$.

В случае слабого поля магнитная добавка к энергии терма

$$\langle \Delta E_{\mathcal{H}}\rangle = -\mu_j\mathcal{H}\cos(\widehat{\mathbf{j},\ \mathcal{H}}). \quad (6.35)$$

Так как $\cos(\widehat{\mathbf{j},\ \mathcal{H}}) = m_j/j$, то выражение для энергии терма в магнитном поле будет иметь вид

$$E(n,\ l,\ j,\ m_j) = E_0(n,\ l,\ j) - \mu_j\mathcal{H}\frac{m_j}{j}, \quad (6.36)$$

где $E_0(n,\ l,\ j)$ — энергия терма при $\mathcal{H} = 0$.

Для одного внешнего электрона $j = l \pm s = l \pm 1/2$, а $\mu_j = \mu_l \pm \pm \mu_s = \mu_B(l \pm 1)$. Отсюда

$$E(n,\ l,\ j,\ m_j) = E_0(n,\ l,\ j) - \mu_B\mathcal{H}\frac{l \pm 1}{l \pm 1/2}m_j. \quad (6.37)$$

---

*) Так как $-1 \leqslant [\cos(\widehat{\mathbf{j},\ \mathcal{H}}) = m_j/j] \leqslant +1$, то отсюда следует, что $-j \leqslant m_j \leqslant +j$.

Величина $g=(l\pm 1)/(l\pm 1/2)=1\pm 1/2j$ является множителем Ланде *). Смещение уровней

$$\Delta E_{\mathcal{H}}=E(n,\ l,\ j,\ m_j)-E_0(n,\ l,\ j)=-\mu_B\mathcal{H}gm_j. \qquad (6.38)$$

С учетом правила отбора ($\Delta m_j=0,\ \pm 1$) разность энергий двух комбинирующих термов равна $\mu_B g\mathcal{H}$.

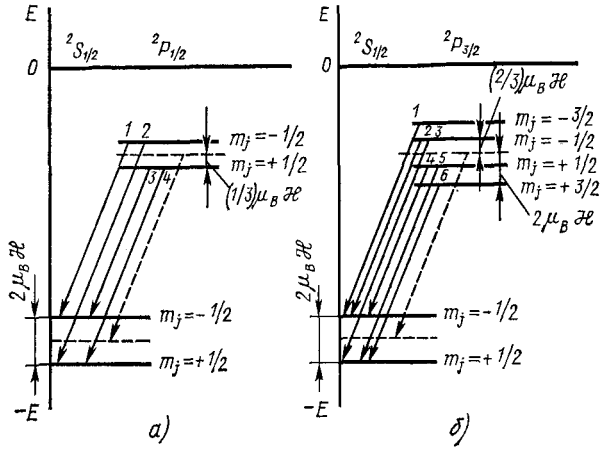


Рис. 6.24

На рис. 6.24 показано расщепление $^2S_{1/2}$-, $^2P_{1/2}$- и $^2P_{3/2}$-термов атома щелочного металла в слабом магнитном поле. Для $^2S_{1/2}$-уровней $j=1/2$, следовательно, квантовое число может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Для $^2S_{1/2}$-состояния множитель Ланде $g_s=2$, т. е. согласно формуле (6.38) $\Delta E_{\mathcal{H}}=\pm\mu_B\mathcal{H}$. Для $^2P_{1/2}$-состояния ($l=1$, $j=1/2$) квантовое число $m_j=\pm 1/2$, а g-фактор (l и s антипараллельны) $g_a=1-1/2(j+1)=2/3$. Зеемановское смещение $^2P_{1/2}$-уровня составляет $\pm(1/3)\mu_B\mathcal{H}$. В табл. 6.9 приведены значения смещения частоты, соответствующие разрешенным правилами отбора переходам между $^2S_{1/2}$- и $^2P_{1/2}$-уровнями.

Таблица 6.9

Переход	1	2	3	4
Δm_j	0	-1	$+1$	0
$\Delta\nu_A/\Delta\nu_Л$	$-2/3$	$+4/3$	$-4/3$	$+2/3$

Таким образом, первая линия дублетов главной серии в случае слабого магнитного поля расщепляется в квартет (рис. 6.24, *а*). Причем теоретически рассчитанные коэффициенты Рунге совпадают с экспериментальными значениями *a/b*. Для $^2P_{3/2}$ состояния $j=3/2$, магнитное число m_j принимает четыре значения: $m_j=\pm 3/2,\ \pm 1/2$,

*) Как следует из квантовой механики, для параллельной ориентации s и l $g_п=1+1/2j$, а для антипараллельной $g_a=1-1/2(j+1)$.

поэтому каждый $P_{3/2}$-уровень расщепляется на четыре зеемановских подуровня. Множитель Ланде для этого состояния (l и s параллельны) $g_{\text{п}}=4/3$. Смещение уровней $\Delta E_{\mathcal{H}}=\mu_{\text{B}}\mathcal{H}gm_j$ составляет $\Delta E_1=\pm(2/3)\mu_{\text{B}}\mathcal{H}$ и $\Delta E_2=\pm 2\mu_{\text{B}}\mathcal{H}$. Следовательно, аномальное смещение частоты

$$\Delta\nu_{\text{A}}=\Delta\nu_{\text{Л}}[\pm(m_{j_2}g_2)\pm(m_{j_1}g_1)]. \tag{6.39}$$

На рис. 6.24, *б* показаны шесть линий (секстет), возникающих при переходах между $^2P_{3/2}$- и $^2S_{1/2}$-состояниями. В табл. 6.10 приведены величины смещения частоты, соответствующие различным значениям Δm_j.

Таблица 6.10

Переход	1	2	3	4	5	6
Δm_j	-1	0	-1	$+1$	0	$+1$
$\Delta\nu_{\text{A}}/\Delta\nu_{\text{Л}}$	$+1$	$-1/3$	$+5/3$	$-5/3$	$+1/3$	-1

Пространственное квантование магнитных моментов происходит по отношению к преимущественному направлению, которое задается полем с наибольшим ориентирующим действием. Это означает, что энергия системы в поле наиболее сильно зависит от угла α между направлениями магнитного момента и поля, т. е. производная $\partial(\Delta E_{n,\,l})/\partial\alpha$ максимальна. Именно это обстоятельство лежит в основе эффекта Пашена—Бака: при достаточно сильном магнитном поле орбитальный и спиновый моменты ориентируются по отношению к $\mathcal{H}_{\text{внеш}}$ каждый в отдельности, нарушая правила пространственного квантования по отношению друг к другу. При этом в случае одного валентного электрона $\cos\widehat{(\boldsymbol{\mu}_s,\ \mathcal{H})}=\cos\alpha_s=\pm 1$, а $\cos\widehat{(\boldsymbol{\mu}_l,\ \mathcal{H})}=\cos\alpha_l=m/l$. Магнитная добавка к энергии

$$\Delta E_{\mathcal{H}}=\Delta E_l+\Delta E_s=-\mu_l\mathcal{H}\cos\alpha_l-\mu_s\mathcal{H}\cos\alpha_s=$$
$$=-\mu_{\text{B}}m\mathcal{H}\pm\mu_{\text{B}}\mathcal{H}=\mu_{\text{B}}\mathcal{H}(m\pm 1). \tag{6.40}$$

Эта формула является частным случаем формулы (6.33), полученной для атома с несколькими валентными электронами в предположении $[L,\ S]$-связи.

Энергия уровня в сильном поле

$$E(n,\ l,\ m,\ s)=E_0^*(n,\ l)-\mu_{\text{B}}\mathcal{H}(m\pm 1), \tag{6.41}$$

где $E_0^*(n,\ l)$—значение энергии, которое в сильном поле не зависит от квантового числа j (здесь число j теряет физический смысл) и лежит между величиной $E_0(n,\ l,\ j)$, соответствующей заданным n и l и различным j (т. е. между $P_{1/2}$- и $P_{3/2}$-состояниями). Между

расщепленными $^2S_{1/2}$- и $P_{1/2,\,3/2}$-уровнями правила отбора ($\Delta s=0$, $\Delta m=0,\ \pm 1$) допускают шесть переходов (*1*, *3*, *5*, *6*, *8* и *10*), показанных на рис. 6.25 сплошными стрелками. Переходы *2*, *4*, *7* и *9* запрещены правилом отбора для спинового квантового числа. Каждые два из шести разрешенных переходов дают совпадающие значения частотного смещения. Действительно, из формулы (6.41) следует, что

$$h\nu_{12}=E_0^*(n_1,\ l_1)-E_0^*(n_2,\ l_2)-\mu_B\mathcal{H}\,\Delta m=h\nu_0'-\mu_B\mathcal{H}\,\Delta m. \quad (6.42)$$

Отсюда

$$\Delta\nu=\nu_0'-\nu_{12}=(\mu_B\mathcal{H}/h)\,\Delta m=\Delta\nu_Л\,\Delta m. \quad (6.43)$$

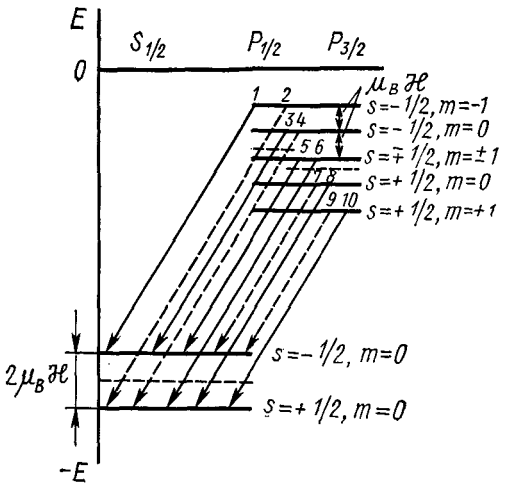


Рис. 6.25

Из выражения (6.43) видно, что переходы *3* и *8*, для которых $\Delta m=0$, дают несмещенную линию ν_0', переходы *1* и *6* соответствуют $\Delta\nu=+\Delta\nu_Л$, а переходы *5* и *10* — $\Delta\nu=-\Delta\nu_Л$. Таким образом, в сильном поле снова получается нормальный зеемановский триплет вместо сложного мультиплета из десяти линий.

Решение уравнения Шредингера для атома в магнитном поле и квадратичный эффект Зеемана. Как видно из уравнения Шредингера (3.324) для электрона в электромагнитном поле с векторным потенциалом **A**, а также из уравнения Дирака (3.330), в гамильтониан $\hat{H}$ входит член $(1/2m_{0e})\,[\hat{\mathbf{p}}+(|e|/c)\,\hat{\mathbf{A}}]^2+\hat{U}$. Применяя этот оператор к функции ψ, описывающей состояние электрона в атоме, и учитывая некоммутативность соответствующих операций, получим *)

$$E\psi=-\frac{\hbar^2}{2m_{0e}}\Delta\psi-\frac{e\hbar}{im_{0e}c}A\,\mathrm{grad}\,\psi+U\psi-\frac{i\hbar}{2im_{0e}c}(\mathrm{div}\,\mathbf{A})\psi+\frac{e^2}{2m_{0e}c^2}A^2\psi. \quad (6.44)$$

Векторный потенциал **A** всегда можно выбрать так, чтобы $\mathrm{div}\,\mathbf{A}=0$. Если магнитное поле однородно и направлено по оси Z, то $\mathcal{H}_x=\mathcal{H}_y=0$, $\mathcal{H}_z=\mathcal{H}$. Тогда $A_x=-(1/2)\mathcal{H}_y$, $A_y=(1/2)\mathcal{H}_x$, $A_z=0$, поскольку в однородном поле $\mathbf{A}=(1/2)[\mathcal{H}\mathbf{r}]$. Если в уравнении (6.44) пренебречь квадратичными по полю членами, то

*) Подробнее см. [9, т. 2, с. 268].

с учетом сказанного оно приобретает вид

$$\nabla^2\psi+\frac{ie\mathcal{H}}{\hbar c}\left(x\frac{\partial\psi}{\partial y}-y\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)+\frac{2m_{0e}}{\hbar^2}(E-U)\psi=0. \qquad (6.45)$$

В сферической системе координат уравнение Шредингера (6.45) записывается в виде

$$\nabla^2\psi+\frac{2m_{0e}}{\hbar}\left[(E-U)\psi+i\hbar\omega_L\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right]=0. \qquad (6.46)$$

Здесь $\omega_L=e\mathcal{H}/2m_{0e}c$ — *ларморова частота.*

Решение (6.46) совпадает с решением уравнения Шредингера при $\mathcal{H}=0$, если $E=E_0+m\hbar\omega_L$, где E_0 — энергия атома в отсутствие поля; m — магнитное квантовое число, принимающее значения

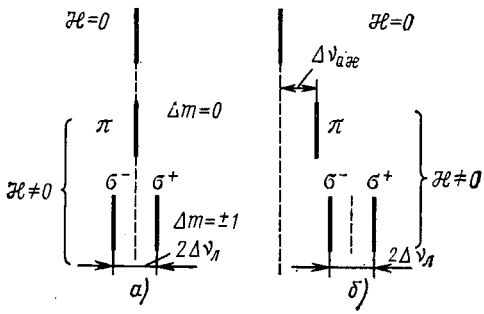


Рис. 6.26

от $-l$ до $+l$. Таким образом, точное решение уравнения Шредингера дает для магнитной добавки к энергии ту же величину $\Delta E_{\mathcal{H}}=\Delta m\mu_B\mathcal{H}$, которая была получена из рассмотрения векторной модели атома.

Если в (6.44) сохранить член, пропорциональный A^2 (а следовательно, $\mathcal{H}^2$), то для атома с одним валентным электроном должен наблюдаться *квадратичный (диамагнитный) сдвиг уровней*:

$$\Delta E_{Q\mathcal{H}}=\frac{\hbar^2(n^*)^4}{8c^2m_{0e}^3e^2}(1+m)^2\mathcal{H}^2, \qquad (6.47)$$

где n^* — эффективное главное квантовое число.

Волновое число, соответствующее этому сдвигу, должно быть равно

$$\Delta\bar{\nu}_{Q\mathcal{H}}\,(\text{см}^{-1})=4{,}98\cdot10^{-15}(n^*)^4(1+m)^2\mathcal{H}^2. \qquad (6.48)$$

Видно, что в обычно применяемых полях указанный эффект очень мал (рис. 6.26, *а*), но $\Delta\bar{\nu}_{Q\mathcal{H}}$ быстро возрастает с увеличением n^*. Поэтому наблюдать *квадратичный эффект Зеемана* можно и без использования очень высоких напряженностей поля, если использовать переходы электрона, возбужденного в квантовые состояния с достаточно большими значениями n^* (рис. 6.26, *б*). Этот эффект

впервые был обнаружен Э. Сегре (1934), который наблюдал переходы между высоколежащими уровнями главной серии атома натрия.

Эффект Зеемана находит широкое применение, например, для измерения магнитных полей в источниках света, создания необходимой системы магнитных уровней в парамагнитных квантовых усилителях СВЧ-диапазона (мазерах), перестройки частоты и изменения поляризационных характеристик газовых квантовых усилителей и генераторов оптического диапазона (лазеров).

§ 6.8. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

На частоту и поляризацию света, испускаемого атомами, может оказывать влияние не только магнитное поле $\overline{\mathcal{H}}$, но и электрическое поле $\overline{\mathcal{E}}$. Расщепление спектральных линий в электрическом поле называется *эффектом Штарка* *). Наблюдать его намного сложнее, чем эффект Зеемана, поскольку трудно создать сильное электрическое поле в объеме, занимаемом светящимся газом (плазмой) или па́ром. Для того чтобы преодолеть эту трудность, обычно поступают таким образом. В катоде разрядной трубки делают узкие каналы, сквозь которые из газового разряда в промежуток между катодом K и находящейся позади него пластиной B (рис. 6.27), где создано сильное поле, попадает пучок положительных ионов, а также возбужденных атомов («каналовые лучи»). Из промежутка $B-K$ производят дополнительную откачку газа так, чтобы длина свободного пробега атомов здесь была достаточно велика. Напряженность электрического поля обычно составляет 10^7-10^8 В/м. При этом следует иметь в виду, что в достаточно сильном поле возможна *автоионизация атома*, т. е. отрыв от него электрона. Электрическое

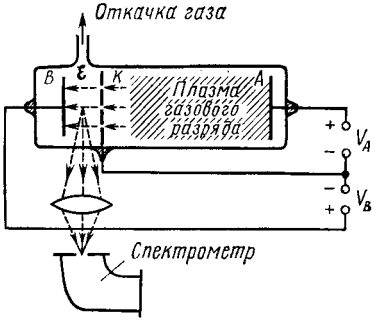


Рис. 6.27

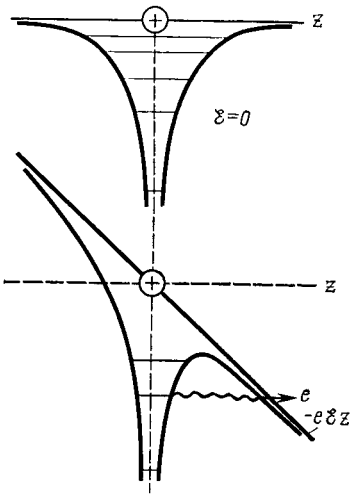


Рис. 6.28

*) Впервые это явление наблюдал И. Штарк (1913) при исследовании спектра водорода.

поле снижает потенциальный барьер, облегчая тем самым прохождение электронов за счет туннельного эффекта (см. § 3.7) в область положительных значений энергии (рис. 6.28).

Электрическое поле, действуя на атом, поляризует его, т. е. смещает «электронные облака» относительно положительного тяжелого ядра. В атоме возникает наведенный полем $\overline{\mathscr{E}}$ (индуцированный) дипольный момент $\mathbf{d}_{\text{инд}}(\overline{\mathscr{E}})$, который, взаимодействуя с полем, вызывает изменение энергии системы на величину

$$\Delta E_{\mathscr{E}} = -\mathbf{d}_{\text{инд}}(\mathscr{E})\,\overline{\mathscr{E}}. \tag{6.49}$$

Так как сам дипольный момент зависит от поля, то электрическая добавка к энергии должна быть функцией квадрата напряженности поля (*квадратичный эффект Штарка*). Классическая

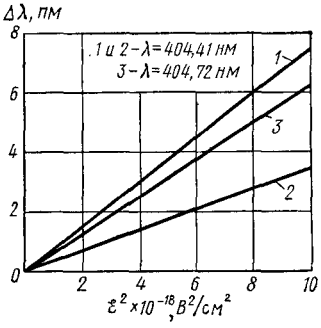


Рис. 6.29

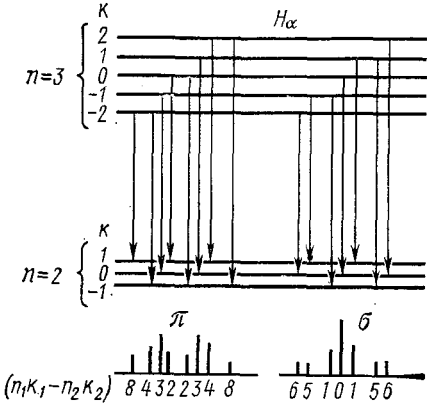


Рис. 6.30

электронная теория может объяснить лишь смещение спектральных линий, пропорциональное $\mathscr{E}^2$, но не их расщепление. Квадратичный эффект Штарка действительно наблюдается в опытах для большинства многоэлектронных атомов. В качестве примера на рис. 6.29 приведена зависимость смещения $\Delta\lambda$ линий D-дублетов калия ($4s^2S_{1/2} \rightarrow 5p^2P_{1/2}$ и $4s^2S_{1/2} \rightarrow 5p^2P_{3/2}$) от квадрата напряженности электрического поля. Рис. 6.30 иллюстрирует характер расщепления при линейном эффекте Штарка атомных термов, соответствующих испусканию H_α-линии бальмеровской серии атома водорода. Высота линий, изображенных в нижней части рис. 6.30, схематически отражает относительную интенсивность отдельных компонент спектра.

Эффект Штарка можно рассмотреть теоретически, решая уравнение Шредингера, например, для атома водорода с добавочным членом $e\mathscr{E}z$, характеризующим добавку к потенциальной энергии электрона во внешнем однородном электрическом поле, направленном по оси z (рис. 6.28):

$$\nabla^2\psi + \frac{2m_{0e}}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r} - e\mathscr{E}z\right)\psi = 0. \tag{6.50}$$

Ввиду того что однородное поле нарушает сферическую симметрию кулоновского поля Ze^2/r, являясь малой добавкой (возмущением) к нему, это уравнение следует решать в параболических координатах ξ, η, φ, связанных с декартовыми координатами x, y и z соотношениями: $x=\xi\eta\sin\varphi$, $y=\xi\eta\cos\varphi$, $z=(1/2)(\xi^2-\eta^2)$. Начало координат ($x=y=z=0$) при этом совпадает с общим фокусом параболоидов $\xi=\text{const}$ и $\eta=\text{const}$, а ось Ox является их общей осью, поворот вокруг которой характеризуется углом φ. Используя теорию возмущений (см. § 3.15), можно во втором приближении получить формулу для дополнительной энергии терма:

$$\Delta E_{\mathscr{E}}=\frac{3\hbar^2\mathscr{E}}{2m_{0e}eZ}(n_\xi-n_\eta)\,n-\frac{\hbar^6\mathscr{E}^2n^4}{16m_{0e}^3e^6Z^4}\times$$
$$\times[17n^2-3(n_\xi-n_\eta)^2-9m_l^2+19], \qquad (6.51)$$

где n_ξ и n_η — параболические квантовые числа (целые, положительные), удовлетворяющие условию $n_\xi+n_\eta+m_l+1=n$; m_l — квантовое число, по смыслу совпадающее с абсолютным значением магнитного орбитального квантового числа (это связано с тем, что и в сферической и в параболической системах координат φ характеризует угол поворота ЖКР).

Так как $|m_l|=0,\ 1,\ 2,\ \ldots$, то $|n_\xi-n_\eta|<n$. Первый член выражения (6.51) описывает линейный, а второй — квадратичный эффект Штарка. Квадратичный эффект Штарка начинает проявляться лишь при $\mathscr{E}>10^8$ В/м. Обозначив разность $(n_\xi-n_\eta)=\mathrm{k}$, запишем выражение для расщепления спектральных линий при эффекте Штарка:

$$\Delta\nu_{\text{ш}}=\frac{3\hbar\mathscr{E}}{4\pi m_{0e}eZ}(n_1\mathrm{k}_1-n_2\mathrm{k}_2). \qquad (6.52)$$

Правила отбора при переходах и поляризация излучения определяются следующим образом*): при $\Delta(n+\mathrm{k})$, равном четному числу, возникает π-компонента излучения, при $\Delta(n+\mathrm{k})$, равном нечетному числу,— σ-компонента. Под π-компонентой при эффекте Штарка, как и при эффекте Зеемана, понимают компоненту излучения с линейной поляризацией вдоль направления внешнего поля, а под σ-компонентой — линейно поляризованные колебания в плоскости, перпендикулярной полю. При наблюдении излучения вдоль поля в случае квадратичного эффекта Штарка поляризация отсутствует, так как право- и левополяризованные компоненты из-за независимости энергии от знака m_l совпадают [см. формулу (6.51)]. Результаты экспериментального исследования эффекта Штарка хорошо согласуются с квантовой теорией. Следует иметь в виду, что

*) Правила отбора при эффекте Штарка могут быть строго выведены с помощью квантовомеханического принципа суперпозиции состояний (см. § 3.14). Их можно получить также из элементарного рассмотрения, основанного на *принципе соответствия Бора*, согласно которому при больших значениях квантовых чисел дискретность уровней начинает «смазываться» и допустимо вычислять интенсивности излучения с помощью формул классической электродинамики.

при столновении атомов положение уровней может изменяться под влиянием полей частиц, окружающих атом. Это приводит к так называемому *штарковскому уширению спектральных линий*. Еще одним проявлением действия электрического поля на атомы может быть возникновение в спектре новых линий, относящихся к запрещенным переходам. Индуцированный полем электрический дипольный момент $d_{\text{инд}}(\mathscr{E})$ имеет различные значения для состояний с разными квантовыми числами. Поэтому при переходах между такими состояниями момент $d_{\text{инд}}(\mathscr{E})$ будет изменяться, а следовательно, будет происходить излучение даже при $|\Delta L_a| = 0,2$ и 3, а не только при $|\Delta L_a| = 1$.

§ 6.9. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА АТОМНЫХ СПЕКТРОВ

В 1928 г. Л. Н. Добрецовым и А. Н. Терениным с помощью разработанной ими впервые техники атомных пучков, позволившей избавиться от столкновительного уширения линий излучающих атомов, была открыта *сверхтонкая структура* (СТС) *спектральных линий атомов* *). Это новое явление было обнаружено при изучении области спектра атома натрия (NaI), соответствующей переходу $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2,\,3/2}$. Оказалось, что каждая из линий дублета расщеплена на две линии. Для линии с $\lambda_1 = 589$ нм расщепление $\delta\lambda_2 = 2,1$ пм, а для линии с $\lambda_2 = 589,6$ нм расщепление $\delta\lambda_2 = 2,3$ пм. Впоследствии еще более точные измерения показали, что длинноволновая линия дублета на самом деле расщеплена не на две, а на четыре линии (квартет) с зазором между крайними линиями квартета $\delta\lambda = 0,2$ пм, а линия с $\lambda_1 = 589,0$ нм — на шесть линий (рис. 6.31). Таким образом, в отсутствие внешнего магнитного поля дублет атома щелочного металла при увеличении разрешающей способности аппаратуры (применение интерференционных спектрографов, специальных дифракционных решеток) выглядит как сложный мультиплет, включающий в себя десять отдельных линий, разбитых на две группы — квартет и секстет. Аналогичное расщепление линий, похожее на эффект Зеемана, встречается у многих атомов и вызвано, как предположил Паули, отступлением поля атомного ядра от поля точечного заряда.

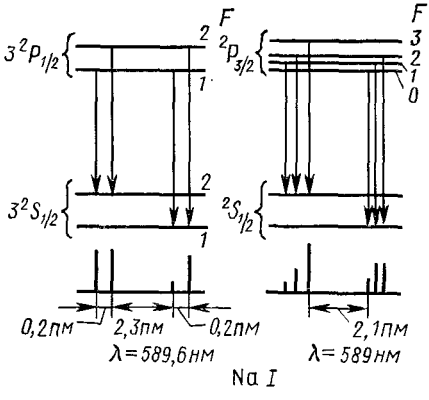


Рис. 6.31

*) Независимо это явление было обнаружено немецким физиком Шюлером (1928).

В настоящее время установлено, что СТС атомных линий в большинстве случаев обусловлена наличием у ядра механического момента $\mathbf{P}_I$ (*спин ядра*) и связанного с ним магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_I$. В возникновении дополнительной СТС также играет роль квадрупольный момент ядра Q_N *). Ядерный магнитный момент связан с механическим моментом обычным соотношением (см. § 1.1):

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_I \frac{1}{2c}\left(\frac{e}{M_N}\right)\mathbf{P}_I, \tag{6.53}$$

где g_I — спектроскопический фактор ядра; M_N — масса ядра.

Величина

$$\mu_N = \frac{\hbar}{2c}\left(\frac{e}{m_{0p}}\right) \tag{6.54}$$

(где m_{0p} — масса покоя протона) называется *ядерным магнетоном*.

Величина μ_N в 1836 раз меньше магнетона Бора μ_B, поэтому СТС примерно в 10^3 раз у́же обычной мультиплетной тонкой структуры, связанной со спином электрона. Подставляя выражение (6.54) в (6.53), получим

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_I \mu_N \mathbf{P}_I/\hbar. \tag{6.55}$$

Поскольку для ядра, как и для любого ЖКР, момент количества движения $P_I = \sqrt{I(I+1)}\,\hbar$, формулу (6.55) для абсолютного значения магнитного момента ядра можно записать в виде

$$\mu_I = \sqrt{I(I+1)}\, g_I \mu_N, \tag{6.56}$$

где квантовое число I для разных ядер принимает значения: 0, 1/2, 3/2, 2, 5/2, 3, 7/2 и т. д.

При взаимодействии магнитного момента ядра с внутриатомным магнитным полем $\mathcal{H}_a$, создаваемым орбитальным и спиновым движениями электронов, проявляется не сам магнитный момент μ_I, а его проекция $\mu_{I\mathcal{H}_a}$ (или μ_{Iz}) на направление магнитного поля $\mathcal{H}_a$ (ось z). В соответствии с правилами пространственного квантования эта проекция

$$\mu_{I\mathcal{H}_a} = M_I g_I \mu_N, \tag{6.57}$$

где M_I — ядерное магнитное квантовое число, принимающее значения от $+I$ до $-I$.

Из формулы (6.57) следует, что максимальное абсолютное значение проекции ядерного магнитного момента

$$(\mu_{I\mathcal{H}_a})_{max} = I g_I \mu_N. \tag{6.58}$$

Эту величину и принято условно считать *магнитным моментом ядра*. Как указывалось в § 1.1, протон имеет магнитный момент μ_p, отличный от одного ядерного магнетона μ_N. Так как спин протона I

*) Дипольный момент ядра вследствие сферической симметрии равен нулю.

(в единицах $\hbar$) равен 1/2, то это отличие означает, что для протона $g \neq 2$. Опыт показывает, что $g_p = 5{,}585$, следовательно, $\mu_p = 2{,}7927\mu_N$ *).

Число компонент СТС можно определить так же, как и в случае тонкой структуры атомного спектра, т. е. с помощью векторной модели атома, учитывающей ядерный спин. Состояние атома при этом принято характеризовать *полным квантовым числом* F, определяющим *полный момент атома*:

$$\mathbf{P}_F = \mathbf{P}_{J_a} + \mathbf{P}_I. \tag{6.59}$$

При заданных I и J_a абсолютная величина вектора $\mathbf{P}_F$

$$P_F = \sqrt{F(F+1)}\,\hbar, \tag{6.60}$$

где $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}_a$.

Таким образом, число F изменяется от $I + J_a$ до $I - J_a$ (если $I > J_a$) или до $J_a - I$ (если $J_a > I$). Следовательно, всего будет $(2I+1)$ различных значений F при $I > J_a$ или $(2J_a+1)$ при $J_a > I$. На столько же отдельных уровней при наличии у ядра спина произойдет расщепление каждого энергетического уровня, характеризуемого квантовым числом J_a.

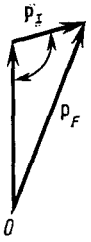


Рис. 6.32

Добавка к энергии терма, связанная с взаимодействием магнитного момента ядра с внутриатомным полем,

$$\delta E_I = \mu_I \overline{\mathcal{H}}_a(0) \cos(\widehat{\mathbf{P}_I, \mathbf{P}_{J_a}}), \tag{6.61}$$

где $\overline{\mathcal{H}}_a(0)$ — вектор напряженности магнитного поля, создаваемого электронной оболочкой в центре атома, т. е. в точке, где находится ядро.

Направление этого поля в среднем по времени (см. § 6.7) совпадает с направлением полного момента количества движения электронной оболочки $\mathbf{P}_{J_a}$. Как следует из векторной диаграммы рис. 6.32,

$$\cos(\widehat{\mathbf{P}_I, \mathbf{P}_{J_a}}) = \frac{P_F^2 - P_I^2 - P_{J_a}^2}{2P_I P_{J_a}}. \tag{6.62}$$

Подставляя сюда значения $P_I = \hbar\sqrt{I(I+1)}$, $P_{J_a} = \hbar\sqrt{J_a(J_a+1)}$ и $P_F = \hbar\sqrt{F(F+1)}$, получим

$$\cos(\widehat{\mathbf{P}_I, \mathbf{P}_{J_a}}) = \frac{F(F+1) - I(I+1) - J_a(J_a+1)}{2\sqrt{I(I+1)\,J_a(J_a+1)}}. \tag{6.62а}$$

Вводя это значение косинуса в формулу (6.61), найдем окончательное выражение для энергетического расщепления уровня за счет спина ядра:

$$\delta E_F = \frac{\mu_I \overline{\mathcal{H}}_a(0)}{2\sqrt{I(I+1)\,J_a(J_a+1)}}\,[F(F+1) - I(I+1) - J_a(J_a+1)]. \tag{6.63}$$

---

*) Магнитным моментом обладает также другая ядерная частица — нейтрон, причем $\mu_n = -1{,}71\mu_N$ (см. табл. 1.1).

Величина

$$A=\frac{\mu_I \mathcal{H}_a(0)}{\sqrt{I(I+1)J_a(J_a+1)}} \tag{6.64}$$

является постоянной для данного электронного состояния атома и заданного спина ядра. Для ее определения необходимо знать магнитный момент ядра и напряженность поля в центре атома $\mathcal{H}_a(0)$. Точное значение $\mathcal{H}_a(0)$ рассчитано только для атома водорода и водородоподобных ионов. Для более сложных атомов $\mathcal{H}_a(0)$ рассчитывают с помощью приближенных квантовомеханических методов *). Знание постоянной A позволяет записать формулу (6.63) в простом виде:

$$\delta E_F=\frac{1}{2}A[F(F+1)-I(I+1)-J_a(J_a+1)]. \tag{6.65}$$

Переходы между уровнями удовлетворяют правилу отбора $\Delta F=0, \pm 1$ (кроме случая $F_1=0 \rightarrow F_2=0$). Так как согласно (6.65) расстояние между соседними подуровнями

$$\delta E_{F+1}-\delta E_F=\frac{A}{2}[(F+1)(F+2)-I(I+1)-J_a(J_a+1)]- \\ -\frac{A}{2}[F(F+1)-I(I+1)-J_a(J_a+1)]=A(F+1), \tag{6.66}$$

то отсюда следует, что расщепление спектральных линий СТС составляет

$$\delta\nu_{F+1,F}=\frac{\delta E_{F+1}-\delta E_F}{h}=\frac{A}{h}(F+1). \tag{6.67}$$

Расстояния между компонентами СТС удовлетворяют так называемому *правилу интервалов:*

$$\delta\nu_1:\delta\nu_2:\delta\nu_3:\ldots=(F+1):(F+2):(F+3):\ldots \tag{6.68}$$

Как показывает опыт, это правило обычно выполняется очень точно, что подтверждает правильность объяснения природы СТС и позволяет определять непосредственно по спектрам СТС величины ядерных спинов **). Нарушение правила интервалов означает, что кроме магнитного момента ядра μ_I следует принимать во внимание его квадрупольный момент Q_N.

Расчет, проведенный Ферми для атома водорода и водородоподобных ионов ($J_a \rightarrow j$, $L_a \rightarrow l$), дал следующую величину постоянной A:

$$A=\frac{2l(l+1)}{j(j+1)I}\langle r^{-3}\rangle \mu_I \mu_B, \tag{6.69}$$

*) Простейший метод расчета $\mathcal{H}(0)$ основан на боровских модельных представлениях об орбитальных круговых токах, создающих поле в центре атомного «контура».

**) Величина I может быть определена не только с помощью правила интервалов, но и по числу подуровней $(2I+1)$ СТС. Это, однако, возможно лишь при $I > J_a$, так как при $J_a > I$ число подуровней СТС равно $(2J_a+1)$.

где $\langle r^{-3}\rangle$ — среднее значение куба обратного расстояния валентного электрона от ядра.

В соответствии с квантовомеханическими расчетами

$$\langle r^{-3}\rangle = \frac{Z^3}{r_B^3 n^3 (l+1/2)\, l\,(l+1)}, \qquad (6.70)$$

где $r_B = \hbar^2/m_{0e}e^2$ — радиус первой боровской орбиты (см. § 3.12) *).

Подставив выражения (6.58) и (6.70) в (6.69), получим

$$A = \frac{hcR\alpha^2 Z^3 g_I}{n^3 (l+1/2)\, j\,(j+1)} \frac{\mu_N}{\mu_B}. \qquad (6.71)$$

Здесь R — постоянная Ридберга; α — постоянная тонкой структуры.

С учетом (6.71) формулу (6.65) можно записать в виде

$$\delta E = \frac{hcR\alpha^2 Z^3 g_I}{n^3 (l+1/2)\, j\,(j+1)\cdot 1836} \frac{F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)}{2}. \qquad (6.72)$$

Для легкого изотопа водорода спин ядра $I = 1/2$. Взяв основное состояние атома $1S_{1/2}$ ($n=1$, $l=0$, $j=1/2$), получим два значения

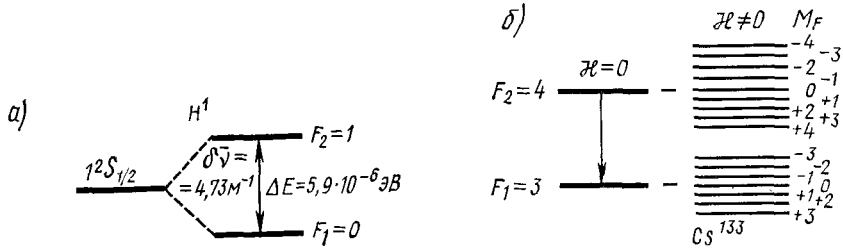


Рис. 6.33

квантового числа $F = I \pm j$: $F_1 = 1/2 - 1/2 = 0$, $F_2 = 1/2 + 1/2 = 1$. Таким образом, $1S_{1/2}$-уровень атома водорода расщеплен на два подуровня (рис. 6.33, *а*), разделенных промежутком, равным

$$\delta\bar{\nu}_{S_{1/2}}(\text{см}^{-1}) = \frac{8}{3}\frac{R\alpha^2 g_I}{1836} = 0{,}00846\, g_I. \qquad (6.73)$$

Подставляя сюда значение g_I для протона, получим $\delta\bar{\nu}_{S_{1/2}} = 4{,}73\text{м}^{-1}$. Этот интервал волновых чисел соответствует частоте $\delta\nu = 1420{,}4$ МГц ($\lambda = 0{,}211$ м). Линия излучения с $\lambda = 0{,}211$ м наблюдается в спектре частот, принимаемых радиотелескопами из космического пространства. Хотя вероятность спонтанного перехода $F_2 = 1 \to F_1 = 0$ очень мала́ (коэффициент Эйнштейна $A_{21} \approx 10^{-15}$ с, что соответствует времени жизни возбужденного состояния $\tau_{21} \sim 10^7$ лет!), радиоизлучение на волне $\lambda = 0{,}211$ м удается регистрировать благодаря распространенности водорода во Вселенной. Эта же линия была использована в *водородном мазере* (1960) — квантовом генераторе, в котором при-

*) Из боровских модельных представлений следует, что $\langle(1/r^{-3})\rangle = Z^3/r_B^3 n^3 n_\varphi^3$, где n_φ — азимутальное квантовое число: $n_\varphi = l+1$. При $n = n_\varphi = 1$ и $Z = 1$ $\langle r\rangle = r_B$.

менен принцип селекции атомов водорода, находящихся в верхнем ($F_2=1$) и нижнем ($F_1=0$) состояниях, с помощью сильно неоднородного магнитного поля [подробнее см. § 2.7]. После прохождения селектора частицы в состоянии $F_2=1$ направляются в объемный резонатор с высокой добротностью, настроенный на частоту СТС атомного перехода. В резонаторе переходы атомов в нижнее состояние связаны с процессом индуцированного излучения (см. § 4.3). Если усиление сигнала на этой длине волны превышает потери энергии на джоулево тепло в стенках резонатора, то можно получить высокостабильный генератор частоты («атомные часы»). Для того чтобы легче выполнить условия генерации, время нахождения возбужденных атомов в резонаторе продлевают путем помещения в резонатор накопительной колбы, парафиновые или тефлоновые стенки которой в основном упруго (без изменения квантового состояния) отражают атомы водорода, заставляя их снова и снова пересекать поле резонатора.

СТС, естественно, имеется не только у основного $1S_{1/2}$-уровня, но и у возбужденных уровней атома водорода. При этом, как видно из формулы (6.72), расщепление быстро уменьшается с ростом квантовых чисел n, l и j. Так, в случае $2P_{3/2}$-состояния атома легкого водорода оно составляет всего 23,6 МГц. Для неводородоподобных систем расчет интервалов между линиями СТС является более сложным, причем основной вклад в величину $\overline{\mathcal{H}}_a(0)$ дают неспаренные валентные электроны. Электроны замкнутых оболочек имеют нулевой магнитный момент и вклада в $\overline{\mathcal{H}}_a(0)$ не дают. Для атомов щелочных металлов и сходных с ними ионов, у которых имеется один валентный электрон, величину расщепления для основного $^2S_{1/2}$-состояния рассчитывают по *формуле Ферми—Сегре:*

$$\delta\bar{\nu}=\frac{8\pi}{3}|\psi(0)|^2 g_I\frac{\mu_B^2}{1836}(2I+1), \qquad (6.74)$$

где $\psi(0)$—нормированная волновая функция электрона в месте расположения атомного ядра.

Ядра изотопов одного и того же элемента обладают разными спинами. Поэтому для каждого изотопа имеется своя, отличная от других СТС. Для естественной смеси изотопов СТС представляет собой наложение СТС отдельных изотопов. В табл. 6.11 приведены

Таблица 6.11

Изотоп	Спин ядра I	$\delta\nu$, МГц	Изотоп	Спин ядра I	$\delta\nu$, МГц
H^1	1/2	1420,4051 ± 0,0001	Rb^{87}	3/2	6834,1
H^2 (D)	1	327,3842	Cs^{133}	7/2	9192,631770 ±
H^3 (T)	1/2	1516,702			$\pm$ 0,000427712 $\mathcal{H}^2_{\text{внешн}}$
Na^{23}	3/2	1771,61	Tl^{203}	1/2	21106,06
Na^{22}	3	1220,64	Tl^{205}	1/2	21311,48

величины сверхтонкого расщепления, соответствующего основному $^2S_{1/2}$-состоянию атома.

Поскольку атомы щелочных металлов легко детектировать методом поверхностной ионизации (см. § 10.10), СТС спектров этих атомов представляет большой интерес для *квантовых атомно-лучевых стандартов частоты*. Первый такой стандарт частоты в трехсантиметровом диапазоне волн был создан в 1957 г. с применением перехода $F_2 = 4 \rightarrow F_1 = 3$ атома цезия Cs^{133} (цезиевая атомно-лучевая трубка — атомихрон).

При создании подобных устройств необходимо принимать во внимание эффект Зеемана на линиях СТС. Во внешнем магнитном поле $\mathcal{H}_{\text{внешн}}$ возникает взаимодействие между полным магнитным моментом атома $|\mu_F| = g_F(\mu_B/\hbar)|P_F| = g_F\mu_B\sqrt{F(F+1)}$ и полем:

$$\Delta E_{F\mathcal{H}} = \sqrt{F(F+1)}\, g_F \mu_B \mathcal{H}_{\text{внешн}} \cos(\widehat{\mathbf{P}_F, \mathcal{H}_{\text{внешн}}}). \qquad (6.75)$$

В слабом поле при $\Delta\nu_{E\mathcal{H}} < \delta\nu_{\text{СТС}}$

$$\cos(\widehat{\mathbf{P}_F, \mathcal{H}_{\text{внешн}}}) = \frac{P_{Fz}}{P_F} = \frac{M_F}{\sqrt{F(F+1)}}, \qquad (6.76)$$

где P_{Fz} — проекция полного момента количества движения атома $\mathbf{P}_F$ на направление внешнего магнитного поля (ось z); M_F — *магнитное квантовое число атома*, принимающее значения от $+F$ до $-F$, т. е. всего $(2F+1)$ значений.

Правила отбора для M_F такие же, как и для других магнитных квантовых чисел: $\Delta M_F = 0, \pm 1$. Переходы с $\Delta M_F = 0$ соответствуют π-компоненте излучения, а переходы с $\Delta M_F = \pm 1$ — $\sigma^{\pm}$-компонентам.

Расщепление уровней СТС атома Cs^{133} показано на рис. 6.33, *б*. Следует также учитывать, что частота перехода атома Cs^{133} $F_2 = 4 \rightarrow F_1 = 3$ слегка зависит от внешнего магнитного поля (квадратичный эффект Зеемана). Хотя эта поправка очень мала́, ее требуется учитывать при точном определении частоты перехода (см. § 6.7 и табл. 6.11).

§ 6.10. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Закономерности молекулярных спектров. Молекулярные спектры даже в случае простейших молекул значительно сложнее атомных спектров. Это объясняется тем, что для молекул испускание света возбужденной квантовой системой связано не только с изменением состояния электронов, но и с изменением движения ядер. Ядра атомов, составляющих молекулу, могут участвовать как в колебательном движении относительно друг друга, так и во вращательном движении вокруг одной или нескольких осей симметрии молекулы *).

*) Рассматривая молекулярные спектры, отвлекаются от поступательного движения молекул, так как оно не влияет (при $v \ll c$) на оптические свойства молекулы и лишь при столкновении молекул энергия поступательного движения может передаваться внутренним степеням свободы молекулы.

Эти степени свободы внутримолекулярного движения являются квантованными. В результате каждая полоса линий так называемого *полосатого спектра испускания молекул* (рис. 6.34, *а*) при более детальном анализе оказывается состоящей из набора отдельных, дискретных линий (рис. 6.34, *б*). Разности энергий фотонов для соседних полос $\Delta E \sim 10^{-1}$ эВ, а разности между соседними линиями в полосах порядка $10^{-3}-10^{-5}$ эВ. Разности энергий между группами полос соответствуют электрон-вольтам — это переходы между электронными состояниями молекулы, в то время как указанные малые энергии фотонов соответствуют изменению колебательного и вращательного состояний молекулы. Поскольку при изменении колебательного состояния (например, расстояния между ядрами атомов) обычно изменяется и момент инерции молекулы, следует говорить о *колебательно-вращательном (вибрационно-ротационном) спектре молекул*. Частоты этого спектра лежат в основном в ИК-диапазоне ($\nu \approx 10^{11}-10^{13}$ Гц). Переходы между вращательными уровнями в тяжелых молекулах (с большим моментом инерции I_0) лежат в СВЧ-диапазоне ($\nu \sim 10^{10}$ Гц).

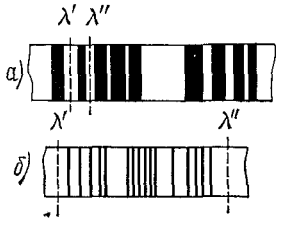


Рис. 6.34

Из-за большой разницы в массах электронов и ядер, а следовательно, средних скоростей их движения перестройка конфигурации электронной оболочки при изменении расстояния между ядрами происходит практически мгновенно, т. е. изменения электронной конфигурации находятся в фазе с колебаниями ядер. Можно также считать, что переходы между двумя различными электронными состояниями молекулы происходят настолько быстро, что за это время межядерное расстояние в молекуле не успевает заметно измениться (*принцип Франка—Кондона*). Поэтому на графиках потенциальных кривых, где по оси ординат отложена энергия, а по оси абсцисс — расстояние R между ядрами, электронные переходы изображают вертикальными стрелками ($R = \text{const}$). Отмеченные обстоятельства позволяют разделить задачу о спектре излучения молекулы на электронную и колебательно-вращательную части (колебательную и вращательную энергии молекулы для упрощения можно рассматривать отдельно). С этими оговорками полную энергию молекулы (ее гамильтониан) можно записать в виде суммы следующих слагаемых:

$$E_{i\,\text{полн}} = E_{i\,\text{эл}} + E_{i\,\text{кол}} + E_{i\,\text{вращ}} + E_{i\,\text{стс}}. \qquad (6.77)$$

Здесь кроме слагаемых, о которых шла речь ранее, приведен член $E_{i\,\text{стс}}$ — энергия тонких и сверхтонких взаимодействий между моментами атомов и внутримолекулярными полями.

Таким образом, вблизи каждого электронного уровня (i, k) имеется набор колебательных и вращательных уровней, а также возможно тонкое и сверхтонкое расщепление этих уровней (рис. 6.35).

Фотон, испускаемый возбужденной молекулой, при переходе из

i-го в k-е состояние в общем случае будет обладать энергией

$$h\nu_{ik} = E_{i\,\text{полн}} - E_{k\,\text{полн}} = (E_{i\,\text{эл}} - E_{k\,\text{эл}}) + (E_{i\,\text{кол}} - E_{k\,\text{кол}}) + \\ + (E_{i\,\text{вращ}} - E_{k\,\text{вращ}}) + (E_{i\,\text{стс}} - E_{k\,\text{стс}}). \qquad (6.78)$$

Однако молекула может излучать фотон и без изменения ее электронного состояния. Как указывалось, этот колебательно-вращательный спектр лежит в ИК-области ($\lambda \approx 1 - 10$ мкм), а чисто ротационный спектр — в далекой ИК-области ($\lambda \sim 100$ мкм).

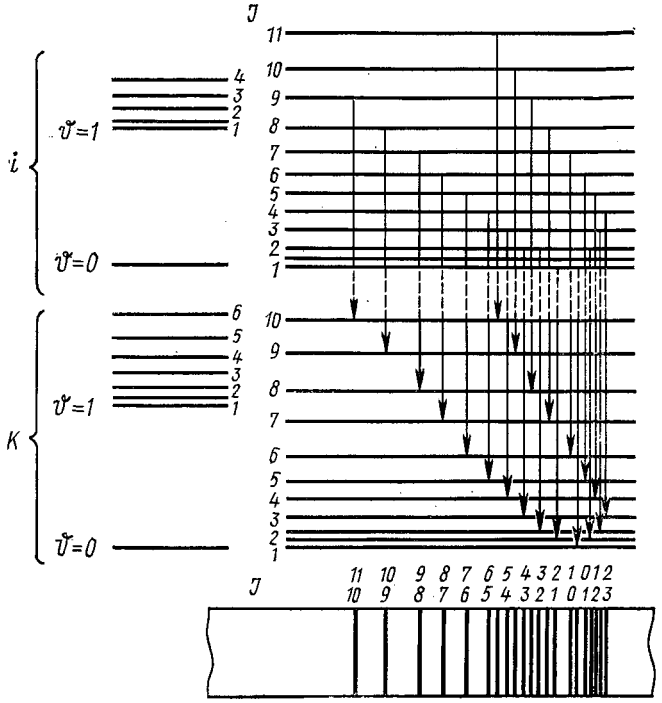


Рис. 6.35

Следует иметь в виду, что ИК-линии излучения наблюдаются не у всех молекул. Например, двухатомные симметричные молекулы H_2, N_2, O_2 и другие не излучают ИК-линий. Дело в том, что испускание (или поглощение) ИК-излучения может происходить лишь в результате изменения (во времени) дипольного момента молекулы, направленного параллельно молекулярной оси, из-за периодического изменения расстояния между ядрами. При вращении молекулы излучение может происходить только в том случае, если момент диполя изменяет свое направление в пространстве. Поэтому колебательные и вращательные полосы могут иметь лишь молекулы, состоящие из разнородных атомов, имеющие дипольный момент. Молекулы, состоящие из одинаковых атомов, являются полностью симметричными и постоянным дипольным моментом не обладают.

Символика молекулярных термов. В основе систематики электронных термов двухатомных, а также многоатомных линейных молекул лежит закон сохранения проекции орбитального момента на ось молекулы. Абсолютную величину этой проекции обозначают греческой буквой Λ. В зависимости от значения числа $\Lambda = 0, 1, 2$ и т. д. (в единицах $\hbar$) термы молекулы обозначают соответственно греческими символами Σ, Π, Δ и т. д. Мультиплетность терма, равная $(2S+1)$, записывают в виде левого верхнего индекса у символа терма (например, для $\Lambda = 0$ при $S = 0$ и $S = 1$ терм записывают соответственно как $^1\Sigma$ и $^3\Sigma$). Кроме того, термы молекулы (это особенно существенно для Σ-термов) делят на положительные (Σ^+) и отрицательные (Σ^-) в зависимости от того, остается ли неизменным или изменяется на обратный знак волновой функции при изменении на обратный знак всех координат ядер и электронов.

Все состояния молекулы с $\Lambda \neq 0$ двукратно вырождены: каждой энергии соответствуют два состояния молекулы с разными по направлению проекциями орбитального момента на ось молекулы. При $\Lambda = 0$ отражение молекулы в плоскости, перпендикулярной ее оси симметрии, либо вовсе не изменяет состояния молекулы (Σ^+), либо приводит к изменению знака волновой функции (Σ^-). В молекулах, состоящих из двух одинаковых атомов, различают также четные (g) и нечетные (u) термы. Для четных термов волновая функция не изменяет знака при изменении координат электронов (является симметричной), а для нечетных термов она изменяет знак (является антисимметричной). Примеры таких обозначений были приведены на рис. 5.5 и 5.6. Если молекула состоит из одинаковых атомов, то ее основным термом будет всегда $^1\Sigma_g^+$; если атомы, входящие в молекулу, различны, то основным термом окажется $^1\Sigma_u^+$ (так как в такой молекуле волновая функция не может быть симметричной функцией координат). Имеются, однако, и исключения из этого правила. Так, в молекуле O_2 основной терм $^3\Sigma_g^-$ соответствует случаю $\Lambda = 0$, $S = 1$. В молекуле NO основной терм $^2\Pi$ соответствует условию $\Lambda = 1$, $S = 1/2$. Возможные электронные состояния невозбужденной молекулы водорода (H_2) и природа гомеополярной связи были рассмотрены в § 5.4. В § 5.5 была описана квантовомеханическая задача о состоянии электрона в системе из двух прямоугольных потенциальных ям, являющейся простейшей одномерной моделью двухатомной молекулы. Решение уравнения Шредингера показало, что электрон может находиться в этой системе в состояниях, описываемых либо симметричной, либо антисимметричной волновой функцией. Каждое квантовое состояние $E_0(n)$ изолированной потенциальной ямы при возникновении системы из двух ям расщепляется на два квантовых состояния. Величина расщепления определяется интегралом наложения. Наблюдается туннелирование электрона из одной ямы в другую сквозь потенциальный барьер. Характер симметрии электронных термов молекулы определяет правила отбора при электронных переходах: положительные термы (+) могут комбинировать только с отрицательными (—), четные (g)—с нечетными (u).

Колебательные и вращательные энергетические уровни молекул. Колебательные уровни простейшей двухатомной молекулы определяются полученной в § 3.10 формулой (3.214) для энергии квантового гармонического осциллятора. Согласно этой формуле

$$E_v = h\nu_0 (v + 1/2), \tag{6.79}$$

где v — колебательное квантовое число ($v = 0, 1, 2, 3, \ldots$); $\nu_0 = \sqrt{f/M_{\text{пр}}}/2\pi$ — собственная частота колебаний ядер в молекуле (f — постоянная квазиупругой силы; $M_{\text{пр}} = M_1 M_2/(M_1 + M_2)$ — приведенная масса молекулы).

Правила отбора при переходах между колебательными уровнями предусматривают, что $\Delta v = \pm 1$. При комнатной температуре ($kT \sim$ $\sim 0{,}01$ эВ) колебательные энергетические уровни молекулы практически не возбуждаются, т. е. молекула находится в состоянии с $v = 0$, когда ее энергия равна так называемой энергии нулевых колебаний $E_0 = h\nu_0/2$. При высоком уровне возбуждения (например, при высокой температуре) квантовый вибратор уже нельзя рассматривать как гармонический. Ангармонизм приводит к тому, что частота ν_0 оказывается зависящей от амплитуды колебаний, а спектр колебательных энергетических уровней перестает быть эквидистантным. Если колебательная энергия превышает значение энергии, отвечающее горизонтальной асимптоте кривой $U(R)$ (рис. 6.36), то происходит *диссоциация молекулы* — она распадается на составляющие ее атомы. Вблизи этого *порога диссоциации* наблюдается уменьшение интенсивности и размытие линий спектра испускания (*явление предиссоциации*).

Энергия вращательного движения для жесткого квантового ротатора (ЖКР) была рассчитана в § 3.11. Согласно формуле (3.244) эта энергия может принимать следующие квантованные значения:

$$E_J = BhJ (J + 1), \tag{6.80}$$

где $B = h/8\pi^2 I_{0i}$ — вращательная постоянная молекулы ($I_{0i} = M_{\text{пр}} R_{0i}^2$ — момент инерции ядер относительно общего центра масс); $J = 0, 1, 2, 3, \ldots$ — вращательное квантовое число *).

Правило отбора при переходах между вращательными уровнями $\Delta J = 0, \pm 1$. Переходы с $\Delta J = 0$ называются Q-ветвью, с $\Delta J = +1$ — R-ветвью, а с $\Delta J = -1$ — P-ветвью.

Оценим величину Bh для невозбужденной молекулы H_2. Момент инерции молекулы $I_{0i} = M_{\text{пр}} R_{0i}^2 \approx 1{,}6 \cdot 10^{-27} \cdot (10^{-10})^2/2 \approx 10^{-47}$ кг·м^2. Отсюда $Bh = h^2/8\pi^2 I_{0i} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ эВ. Для более тяжелых молекул $Bh \sim 10^{-4}$ эВ. Это означает, что расстояние между вращательными уровнями намного меньше расстояния между колебательными уровнями, которое обычно превышает величину kT при комнатной температуре ($kT \sim 10^{-2}$ эВ).

Измерение положения вращательных уровней позволяет определять такую важную величину, как расстояние между ядрами атомов в многоатомных молекулах.

*) В § 3.11 вместо J в формулу (3.244) входит l — орбитательное квантовое число, определяющее момент количества движения $\mathbf{p}_l$.

Спектр молекулы углекислого газа. Рассмотрим для примера колебательно-вращательные состояния для простейшего случая. Такой квантовой системой является линейная молекула CO_2 ($C^{12}O_2^{16}$), имеющая две вращательных и четыре колебательных степени свободы (рис. 6.37). Для простоты не будем учитывать вращатель-

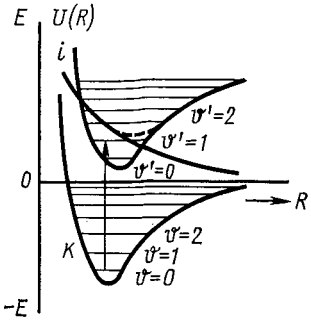


Рис. 6.36

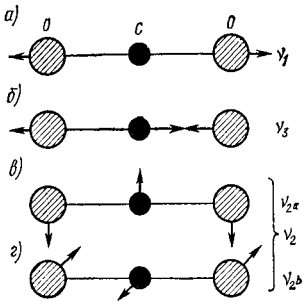


Рис. 6.37

ные уровни этой молекулы. *Симметричные линейные колебания* (рис. 6.37, *а*) соответствуют волновому числу $\bar{\nu}_1 = 1388$ см$^{-1}$. Колебания атомов кислорода при этом происходят симметрично вдоль линии связи атомов, т. е. вдоль оси молекулы. При *асимметричных колебаниях* (рис. 6.37, *б*) волновое число $\bar{\nu}_3 = 2349{,}16$ см$^{-1}$. Колебания атомов кислорода относительно атома углерода в направлении, пер-

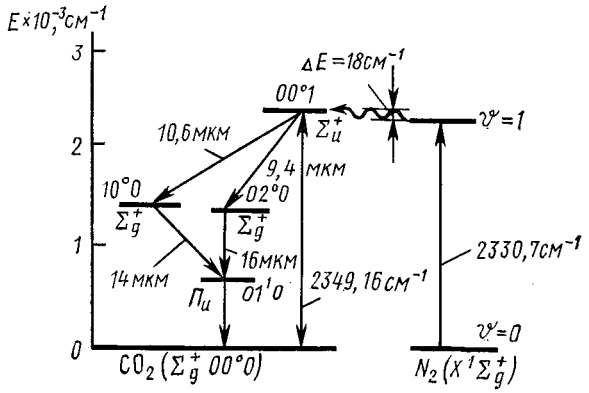


Рис. 6.38

пендикулярном оси молекулы, соответствуют так называемой *деформационной моде* с волновым числом $\bar{\nu}_2 = 667{,}4$ см$^{-1}$. Эти колебания — дважды вырожденные, так как «изгибание» молекулы с одной и той же частотой могут происходить в двух ортогональных плоскостях, проходящих через ось молекулы (рис. 6.37, *в* и *г*).

Структура колебательных уровней молекулы CO_2 определяется набором нормальных частот (ν_1, ν_2, ν_3), их обертонов и составных

комбинационных частот (рис. 6.38). Переходы происходят между уровнями, характеризуемыми наборами из трех колебательных чисел:

$$v_1,\ v_2^l,\ v_3 \longrightarrow v_2',\ v_2'^{l},\ v_3',$$

где v — колебательные квантовые числа, связанные с тремя нормальными типами колебаний молекулы CO_2, а l — квантовое число, характеризующее момент количества движения $|\mathbf{P}_l| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, связанный с деформацией молекулы. Этот индекс указывает также на двукратное вырождение деформационного колебания. Число l может принимать значения $l = v,\ (v-2),\ \ldots,\ 0$ (при четных v_2) и $l = v,\ (v-2),\ \ldots,\ 1$ (при нечетных v_2). При переходах между уровнями выполняются следующие правила отбора: 1) $|\Delta l| = 0$ при четном $|\Delta v_2|$ и нечетном $|\Delta v_3|$; 2) $|\Delta l| = 1$ при нечетном $|\Delta v_2|$ и четном $|\Delta v_3|$*).

Молекулы CO_2 являются основной активной компонентой одного из наиболее распространенных мощных газовых лазеров — на смеси газов $CO_2 - N_2 - He$. Этот лазер обладает высоким коэффициентом полезного действия ($\eta \sim 10\%$) благодаря очень удобной схеме уровней молекулы CO_2 (см. рис. 6.38), при которой частота основного рабочего перехода ($00^01 \longrightarrow 10^00$ или $00^01 \longrightarrow 02^00$) лишь вдвое превышает частоту накачки (переход $000^\circ \longrightarrow 00^\circ 1$ из основного состояния Σ_g^+ в состояние Σ_u^+) **). CO_2-лазер обычно может работать как в непрерывном, так и в импульсном режиме. Его основная рабочая длина волны $\lambda = 10{,}6$ мкм. Кроме того, генерация возможна при $\lambda = 9{,}4$ мкм (переход $00^01 \longrightarrow 02^00$), $\lambda = 14$ мкм (переход $10^00 \longrightarrow 01^10$) и $\lambda = 16$ мкм (переход $02^00 \longrightarrow 01^10$).

Инверсионный спектр молекулы аммиака. Более сложной молекулой является молекула аммиака NH_3 ($N^{14}H_3^1$), относящаяся к молекулам типа симметричного волчка. Другие представители этого класса — арсин (AsH_3) и фосфин (PH_3). В молекуле NH_3 три атома водорода лежат в одной плоскости, а атом азота занимает положение выше или ниже этой плоскости (рис. 6.39). При прохождении атома N сквозь плоскость атомов H молекула NH_3 как бы «выворачивается на изнанку». В квантовой механике такие колебательные движения называют *инверсией (зеркальным отражением)*. Кроме инверсии в молекуле NH_3 имеются две вращательные степени свободы: 1) молекула может вращаться вокруг своей оси симметрии A; 2) легкие атомы водорода могут вращаться вокруг оси B (перпендикулярной оси A), проходящей через сравнительно тяжелый атом азота.

Согласно квантовой теории энергия вращательного движения молекулы типа симметричного волчка

$$E_{\text{вращ}} = B_0 hJ(J+1) + h(A_0 - B_0)K^2, \qquad (6.81)$$

*) Подробнее см.: Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.

**) Как видно из рис. 6.38, инверсия населенности между рабочими уровнями молекулы CO_2 может возникать также за счет накачки при резонансных столкновениях с молекулой азота, возбужденной электронным ударом из основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ ($v = 0$) в состояние с $v = 1$. Энергия этого состояния лишь на $\Delta E = 18\ \text{см}^{-1}$ меньше энергии состояния Σ_u^+ молекулы CO_2. Этот недостаток восполняется за счет энергии относительного поступательного движения молекул в системе их центра масс.

где $B_0 = h/8\pi^2 I_B$, $A_0 = h/8\pi^2 I_A$ — соответственно первая и вторая вращательные постоянные (I_A и I_B — моменты инерции при вращении вокруг осей A и B); K — второе вращательное квантовое число, определяющее в соответствии с правилами пространственного квантования проекцию момента количества движения молекулы $|\mathbf{P}_J| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$ на ось симметрии: $\hbar\mathbf{K} = \hbar\mathbf{J}\cos\theta$, т. е. $\cos\theta = K/J$.

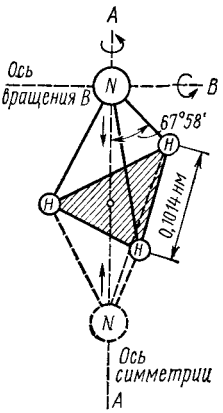


Рис. 6.39

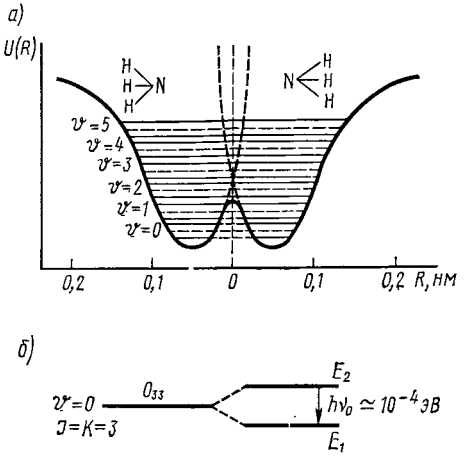


Рис. 6.40

Отсюда следует, что число K может принимать значения от $+J$ до $-J$. Например, при $J=1$ число $K=0, \pm 1$. Это означает, что угол θ при $J=1$ может принимать три значения: 0, $\pi/2$ и π.

На рис. 6.40, *а* показана потенциальная кривая молекулы типа симметричного волчка NH_3. Это две потенциальные ямы, разделенные барьером. Когда молекула NH_3 находится в основном колебательном состоянии ($v=0$), атом азота проходит сквозь потенциальный барьер, т. е. инверсия является процессом туннелирования атома азота. Из-за наличия двойной потенциальной ямы уровни энергии при различных значениях v состоят из двух близко расположенных уровней *).

Обычно колебания атомов в молекулах соответствуют испусканию фотонов ИК-диапазона. Колебания атома азота в молекуле NH_3 относятся к классу так называемых *заторможенных движений* (здесь роль тормозящего фактора играет «просачивание» атома N сквозь барьер, разделяющий две различные конфигурации молекулы).

В результате «торможения» частоты колебаний, связанных с инверсией, лежат не в ИК-, а в СВЧ-диапазоне ($\nu_0 = 23\,870$ МГц, т. е. $\lambda_0 = 1{,}26$ см). Вращение молекулы NH_3 вокруг оси симметрии A и оси B приводит к возникновению тонкой структуры инверсионных переходов. Дело в том, что при вращении молекулы вокруг оси A за счет центробежных сил изменяется расстояние между атомами водорода. При этом изменяется форма потенциальной кривой и снижается высота потенциального барьера. Это облегчает инверсию молекулы. Всего в инверсион-

*) Решение аналогичной квантовой задачи для системы из одного электрона и двух прямоугольных потенциальных ям см. § 5.5.

ном спектре молекулы NH_3 в настоящее время известно более 50 различных линий. Из них наиболее интенсивной является линия *3—3* ($J=K=3$). Расщепление колебательно-вращательного уровня O_{33} ($v=0$, $J=K=3$) показано на рис. 6.40, *б*. Величина этого расщепления $\Delta E \approx 10^{-4}$ эВ. Эта интенсивная линия была использована Н. Г. Басовым, А. М. Прохоровым и Ч. Таунсом в первом молекулярном квантовом генераторе (мазере), созданном в 1954 г. одновременно в СССР (Физический институт им. П. Н. Лебедева) и США (Колумбийский университет). Разделение активных (уровень E_2) и неактивных (уровень E_1) молекул NH_3 в мазере производится с помощью неоднородного электрического поля квадрупольного конденсатора (см. § 2.7). При этом взаимодействие молекул NH_3 с электрическим полем $\overline{\mathscr{E}}$ происходит за счет наведенного электрического момента (квадратичный эффект Штарка), направление которого для состояний E_1 и E_2 различно.

Следует отметить, что у линии (*3—3*) имеется сверхтонкая структура, обусловленная различными внутримолекулярными взаимодействиями: 1) электрическим квадрупольным взаимодействием между моментом Q_N ядра $_7N^{14}$ и внутримолекулярным электрическим полем ($\Delta\nu_Q$ порядка нескольких мегагерц); 2) спин-спиновым взаимодействием ядер $_1H^1$ и $_7N^{14}$; 3) взаимодействием магнитных моментов ядер с магнитным полем, возникающим при вращении молекулы ($\Delta\nu_\mu \sim$ $\sim$ 100 кГц). Эти сверхтонкие переходы обычно не наблюдаются раздельно, однако они определяют формулу линии перехода *3—3*.

Комбинационное рассеяние света. Удобным способом изучения колебательных уровней молекул является комбинационное рассеяние света (см. также § 4.5). При рассеянии монохроматического света с частотой ν_0 молекулами в спектре рассеянного света, кроме несмещенной линии с частотой ν_0, наблюдаются *дополнительные линии* (*сателлиты*, или *спутники*), смещенные по обе стороны от ν_0, т. е. линии с частотами $\nu_0 \pm \Delta\nu_i$. Спутник с частотой $\nu - \Delta\nu_i$ называется *красным* или *стоксовским*, а спутник с частотой $\nu_0 + \Delta\nu_i$ — *фиолетовым* или *антистоксовским* (рис. 6.41). Изменение частоты света $\Delta\nu_i$ не зависит от частоты ν_0 первичного светового пучка, причем величины $\Delta\nu_i$ совпадают с собственными частотами колебаний ν_{0i} атомов в молекулах, рассеивающих свет. Иными словами, частоты спутников являются комбинациями частоты колебаний ν_0 и частот внутримолекулярных колебаний. Отсюда название явления — *комбинационное рассеяние света*.

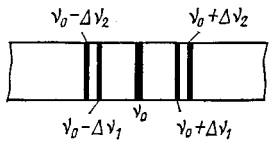


Рис. 6.41

Интенсивность стоксовских спутников I_c всегда больше, чем антистоксовских I_a ($I_a/I_c < 1$), причем отношение I_a/I_c тем меньше, чем больше частота ν_{0i}. Величина этого отношения существенно зависит от температуры рассеивающей среды: с повышением T отношение I_a/I_c возрастает. Согласно фотонной теории света явление комбинационного рассеяния света связано с неупругим рассеянием фотонов при их столкновении с молекулами, колебательная энергия которых может изменяться лишь на определенную квантованную величину

$$\Delta E_{\text{кол}} = E^i_{v_2} - E^i_{v_1} = h\nu_{0i}(v_2 - v_1) = \pm h\nu_{0i}. \qquad (6.82)$$

Здесь учтено, что правила отбора допускают только переходы с $\Delta v = \pm 1$. Случай $\Delta v = -1$ соответствует возникновению стоксовского спутника, $\Delta v = +1$ — антистоксовского. Рассеянный свет будет

состоять из фотонов с энергией

$$h\nu_s = h\nu_0 \pm h\nu_{0i}, \tag{6.83}$$

т. е.

$$\nu_s = \nu_0 \pm \nu_{0i}. \tag{6.84}$$

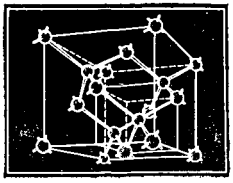
Если фотон испытывает упругое рассеяние или пролетает через вещество без рассеяния, то $\nu_s = \nu_0$. Легко объясняется и температурная зависимость отношения I_a/I_c. Эта величина определяется населенностью соответствующих уровней. С повышением температуры населенность высоколежащих колебательных уровней возрастает, а именно они определяют переходы с излучением ($\Delta v = -1$), в то время как, например, переходы из основного состояния являются переходами с поглощением ($\Delta v = +1$). Поэтому

$$\frac{I_a}{I_c} = \frac{N_1 + N_2 + N_3 + \ldots}{N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + \ldots} < 1, \tag{6.85}$$

где N_0, N_1, N_2, ... — населенности уровней с $v = 0, 1, 2, \ldots$

В этой главе не рассматриваются спектры более сложных молекул. Эти вопросы относятся скорее к проблемам органической химии и биофизики. Поэтому перейдем сразу к свойствам неорганических твердых тел.

ГЛАВА 7



ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ТВЕРДОГО ТЕЛА

§ 7.1. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Кристаллические и аморфные вещества. Твердые вещества подразделяют по взаимному расположению составляющих их атомов, молекул или ионов на *кристаллические* и *аморфные*. Различие заключается в степени упорядоченности частиц в пространстве. В аморфных веществах наблюдается так называемый *ближний порядок* — определенная закономерность взаимного расположения ближайших соседних атомов, не распространяющаяся, однако, на большие участки тела и не повторяющаяся периодически в пространстве. Кристаллические вещества характеризуются *дальним порядком* расположения атомов, т. е. представляют собой упорядоченную в пространстве, периодическую структуру, сохраняющуюся во времени при постоянстве условий внешней среды, — *кристаллическую решетку*.

Различное структурное строение кристаллических и аморфных веществ обусловливает существенную разницу их физических свойств. Отсутствие дальнего порядка у аморфных веществ делает их изотропными, т. е. обладающими одинаковыми свойствами во всех направлениях, тогда как кристаллические вещества имеют ярко выраженную анизотропию свойств (механических, электрических, оптических, тепловых и др.). Аморфность веществ проявляется также в отсутствии у них в отличие от кристаллов определенной температуры плавления. При нагревании они постепенно размягчаются до жидкого состояния. Следует отметить, что и при низких температурах аморфные тела обладают текучестью и практически их можно рассматривать как жидкости с большим коэффициентом вязкости. Поскольку роль аморфных веществ в электронных приборах пока неве-

лика, в дальнейшем откажемся от их рассмотрения (за исключением § 9.8) и обратимся только к кристаллическим веществам, объединив их терминами «кристалл» и «твердое тело». Сюда же будут относиться и поликристаллические вещества, состоящие из множества различно ориентированных в пространстве кристалликов и в силу этого не обладающие анизотропией.

Трансляционная симметрия. В основе представлений о кристаллической решетке лежит *элементарная ячейка* — наименьший многогранник, который можно выделить в кристалле. Последовательное чередование в пространстве элементарных ячеек позволяет получить кристаллическую решетку во всем объеме. Места расположения атомов в ячейке называют узлами решетки, а пространство между ними — междоузлиями.

Важнейшим свойством кристаллической решетки является *трансляционная симметрия*, заключающаяся в том, что при параллельном перемещении (трансляции) решетки на вектор $\mathbf{T}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3$, где n_1, n_2, n_3 — целые числа, кристалл совмещается сам с собой. Минимальное расстояние, на котором происходит это совмещение, называют периодом трансляции в данном направлении. Векторы $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$, наименьшие по длине и не лежащие в одной плоскости (некомпланарные), называемые векторами трансляции или *основными векторами*, определяют форму элементарной ячейки, объем которой

$$\Omega_0=(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])=(\mathbf{a}_3[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2])=(\mathbf{a}_2[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]). \qquad (7.1)$$

За счет трансляционной симметрии кристалл обладает периодичностью ряда физических характеристик, например плотности заряда электронов ρ или электростатического потенциала решетки V, т. е. $\rho(\mathbf{r})=\rho(\mathbf{r}+\mathbf{T})$ и $V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r}+\mathbf{T})$. Если на элементарную ячейку приходится только один атом решетки, она называется *простой*, и совокупность векторов $\mathbf{T}$, начинающихся в одном из узлов решетки, определяет координаты всех остальных узлов. Однако имеются решетки, которые не могут быть получены трансляцией лишь одного узла. В этом случае необходимо транслировать группу атомов — *базис* для получения всего объема решетки, которая называется *решеткой* с *базисом*. Положение всех узлов в такой решетке задается совокупностью векторов $\mathbf{R}=\mathbf{T}+\mathbf{G}_p$, где вектор $\mathbf{G}_p=g_{p1}\mathbf{a}_1+g_{p2}\mathbf{a}_2+g_{p3}\mathbf{a}_3$ ($0\leqslant g_{pi}<1$, $i=1, 2, 3$) определяет положение p-го внутреннего узла элементарной ячейки относительно ее вершины (число векторов $\mathbf{G}_p$ равно числу внутренних узлов ячейки).

Типы кристаллических решеток. Решетки, построенные трансляцией простой элементарной ячейки, получили название *решеток Браве*. В зависимости от вида симметрии расположения атомов в пространстве различают 14 типов решеток Браве, объединенных в семь систем симметрии *(сингоний)*. Для большей наглядности и лучшего отражения свойств симметрии эти решетки описывают с помощью не только простых, но в ряде случаев и сложных элементарных ячеек, содержащих более одного атома, хотя можно доказать, что все 14 типов решеток Браве являются простыми. Заметим,

что решетки с базисом могут быть также представлены как совокупность нескольких решеток Браве, вдвинутых одна в другую.

Сингонии определяют внешний вид элементарной ячейки и не зависят от расположения атомов внутри нее. Для описания сингоний вводят систему кристаллографических осей X, Y, Z, начинающихся в одном из узлов и направленных вдоль ребер элементарных ячеек с углами между ними α, β, γ и расстояниями между атомами вдоль осей (*постоянными решетки*) a, b и c (рис. 7.1).

В табл. 7.1 и на рис. 7.2 приведена классификация всех 14 типов решеток Браве и показаны формы элементарных ячеек, причем жирными линиями обозначены простые ячейки.

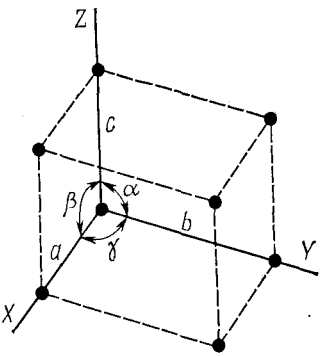


Рис. 7.1

Кроме простой решетки различают объемноцентрированный, базоцентрированный и гранецентрированный типы решеток Браве в зависимости от наличия атомов соответственно в центрах самой элементарной ячейки, ее противоположных граней или всех граней ячейки.

Металлам обычно присущи решетки, имеющие кубические и гексагональные структуры. Величины постоянных решетки, как правило, почти равны размерам атомов, что свидетельствует об очень плотной упаковке частиц в кристалле, причем даже при плавлении, когда упорядоченность нарушается, плотная упаковка частиц в металлах сохраняется. Плотность упаковки атомов у полупроводников меньше, что в значительной мере определяет их свойства. При плавлении германий или кремний, у которых в этот момент плотность упаковки атомов увеличивается, начинают обладать металлическими свойствами.

Плотность упаковки определяется *координационным числом* — количеством ближайших соседних атомов у каждого атома решетки. Для металлов характерны координационные числа 8 или 12, для

Таблица 7.1

Сингония	Параметры элементарной ячейки	
	a, b, c	α, β, γ
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Тригональная (ромбоэдрическая)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

полупроводников — $8-N$, где N — номер группы элемента Периодической системы Д. И. Менделеева. Например, для Si и Ge координационное число равно четырем, для Bi и Sb — трем, для S и Se — двум.

В решетке, образованной ионами, наблюдается чередование ионов разных знаков. Это как бы две самостоятельные решетки (например, из Na^+ и Cl^-), вдвинутые одна в другую.

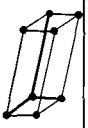
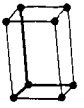
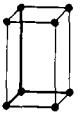
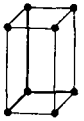
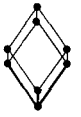
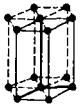
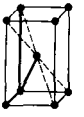
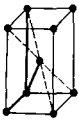
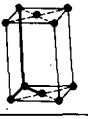
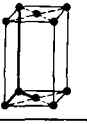
Тип решетки	Сингония						
	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая	Тетрагональная	Тригональная	Гексагональная	Кубическая
Простая							
Объемноцентрированная							
Базоцентрированная							
Гранецентрированная							

Рис. 7.2

Отметим особо кристаллическую решетку типа алмаза, присущую германию и кремнию и представляющую наложение двух кубических гранецентрированных решеток, сдвинутых относительно друг друга на $^1/_4$ длины диагонали ячейки (рис. 7.3). Каждый атом в ячейке окружен четырьмя ближайшими атомами, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Аналогична по расположению атомов решетка типа цинковой обманки, отличие состоит лишь в том, что элементарная ячейка содержит атомы разных сортов. Подобную структуру имеют многие полупроводниковые соединения типа $A^{I}B^{VII}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$, такие, как GaAs, ZnS и т. д.

Индексы узлов, направлений и плоскостей. Положение узла решетки в кристаллографической системе координат записывается индексами $[[mnp]]$, где m, n и p — координаты узла в единицах постоянной решетки, т. е. $x=ma$, $y=nb$, $z=pc$. Индексы кристаллографических направлений $[uvw]$ — набор наименьших целых чисел,

которые относятся как косинусы углов между этими направлениями и кристаллографическими осями.

Для описания положения той или иной атомной плоскости используют систему трех *индексов Миллера*, которые записываются в виде (*hkl*) и однозначно определяют наклон заданной плоскости (параллельные друг другу плоскости имеют одинаковые индексы

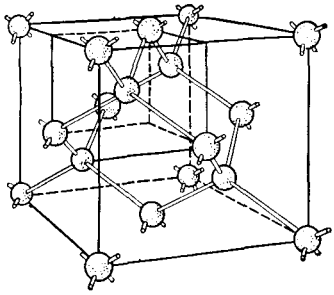


Рис. 7.3

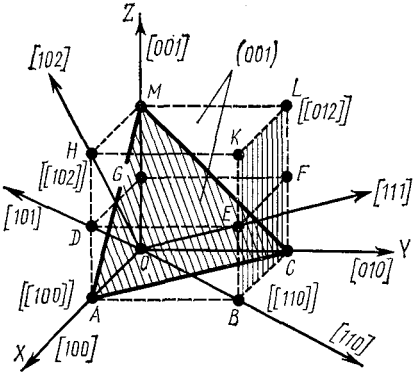


Рис. 7.4

Миллера). Для нахождения h, k и l необходимо определить точки пересечения рассматриваемой плоскости с кристаллографическими осями, выразить расстояния от них до начала координат в единицах постоянной решетки, взять обратные величины и привести их к общему наименьшему знаменателю. Числители полученных дробей и являются индексами Миллера.

Поясним указанный метод на примере плоскости, проходящей через точки A, M и C (рис. 7.4). Расстояния от начала координат до точек пересечения плоскости с осями OA, OC и OM выражаются через постоянные решетки (OA, OC и OG) соответственно числами 1; 1; 2. Обратные величины равны 1/1; 1/1; 1/2, а после приведения к общему знаменателю 2/2; 2/2 и 1/2. Взяв числители полученных дробей, найдем индексы Миллера $h=2$, $k=2$, $l=1$, которые следует записать в форме (2 2 1).

Если плоскость параллельна оси, то считается, что расстояние до точки пересечения с осью равно бесконечности, а соответствующий индекс Миллера равен нулю. В частности, для плоскости $BCLK$ индексы Миллера равны (0 1 0). Если плоскость пересекает ось в отрицательных значениях, то над индексом Миллера ставится знак минус, например $(1\,\bar{2}\,0)$. Семейство плоскостей, эквивалентных по характеру симметрии, обозначают индексом $\{hkl\}$. Примером может служить семейство граней кубической решетки. Система трех индексов Миллера пригодна для всех кристаллических решеток, кроме гексагональной, для описания которой используют четыре кристаллографических оси и четыре индекса. Закон рациональных индексов утверждает, что индексы граней кристалла выражаются

наименьшими целыми числами. На рис. 7.4 приведены индексы нескольких узлов, направлений и плоскостей.

Обратная решетка. При рассмотрении вопросов, связанных с влиянием периодичности решетки на физические характеристики твердого тела, в частности при исследовании структуры кристаллической решетки, а также поведения электронов в твердом теле, часто пользуются понятием *обратной решетки*, т. е. решетки, построенной трансляцией узлов на вектор $\mathbf{B}=m_1\mathbf{b}_1+m_2\mathbf{b}_2+m_3\mathbf{b}_3$, где $\mathbf{b}_1=\frac{[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}$, $\mathbf{b}_2=\frac{[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]}{(\mathbf{a}_2[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1])}$, $\mathbf{b}_3=\frac{[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{(\mathbf{a}_3[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2])}$; m_1, m_2, m_3 — целые числа.

Векторы $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ и $\mathbf{b}_3$, имеющие размерности обратной длины, являются основными векторами обратной решетки и определяют форму ее элементарной ячейки, объем Ω_1 которой обратно пропорционален объему элементарной ячейки прямой решетки:

$$\Omega_1=(\mathbf{b}_1[\mathbf{b}_2\mathbf{b}_3])=\frac{1}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}=\frac{1}{\Omega_0}. \tag{7.2}$$

Обратная решетка обладает следующими свойствами:

1) $\mathbf{a}_i\mathbf{b}_k=\begin{cases}0 & i\neq k,\\ 1 & i=k;\end{cases}$

2) вектор трансляции обратной решетки $\mathbf{B}$ перпендикулярен плоскости прямой решетки с индексами Миллера (hkl), если $m_1:m_2:m_3=h:k:l$;

3) длина вектора $\mathbf{B}=h\mathbf{b}_1+k\mathbf{b}_2+l\mathbf{b}_3$ равна обратному расстоянию между плоскостями $\{hkl\}$ прямой решетки.

Методы структурного анализа. Исследование кристаллической структуры вещества базируется на использовании явления дифракции, которое возникает при облучении кристалла рентгеновскими лучами или при обстреле его потоком элементарных частиц с дебройлевской длиной волны, сравнимой с постоянной решетки (порядка 0,1 нм). Дифракционные картины, получаемые в этих опытах, дают информацию о расстояниях между атомными плоскостями, ориентированными под различными углами к поверхности кристалла, что позволяет составить общее представление об атомной структуре.

Рентгеновское излучение с энергиями квантов порядка 10—100 кэВ, отразившееся от различных параллельных атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии d, складывается и образует систему дифракционных максимумов, отвечающих условию Вульфа—Брэгга:

$$2d\sin\theta=n\lambda, \tag{7.3}$$

где θ — угол между плоскостью и направлением рентгеновского излучения (угол скольжения); n — целое число (порядок отражения).

Выполнения условия Вульфа—Брэгга можно добиться либо изменением угла θ, либо использованием немонохроматического рентгеновского излучения. В соответствии с этим существуют различные методики рентгеноструктурного анализа.

При измерениях по *методу Лауэ* на кристалл направляется немонохроматический поток рентгеновского излучения, которое, отразившись от различных атомных плоскостей, оставляет след на фотопластине в виде регулярной системы пятен, отвечающих условию Вульфа—Брэгга. Каждое пятно—след отражения от семейства параллельных плоскостей, ориентированных определенным образом в кристалле. Подобная же картина наблюдается при исследовании рентгеновского излучения «на просвет», когда фотопластину помещают с обратной стороны кристалла.

Если α_0, β_0 и γ_0—углы между направлением первичного потока рентгеновского излучения и кристаллографическими осями, а α_0', β_0' и γ_0'—углы между осями и рассеянным кристаллом излучением, то для кубической решетки с постоянной a условие интерференционного усиления запишется в виде

$$\left.\begin{aligned} a(\cos\alpha_0' - \cos\alpha_0) &= n_x\lambda, \\ a(\cos\beta_0' - \cos\beta_0) &= n_y\lambda, \\ a(\cos\gamma_0' - \cos\gamma_0) &= n_z\lambda, \end{aligned}\right\} \tag{7.4}$$

где n_x, n_y, n_z—любые целые числа.

При этом, очевидно, должны выполняться равенства

$$\left.\begin{aligned} \cos^2\alpha_0 + \cos^2\beta_0 + \cos^2\gamma_0 &= 1, \\ \cos^2\alpha_0' + \cos^2\beta_0' + \cos^2\gamma_0' &= 1. \end{aligned}\right\}. \tag{7.5}$$

Каждое из равенств (7.4) представляет собой условие усиления рентгеновских лучей, рассеянных линейной цепочкой атомов, расположенных вдоль соответствующей оси, а в целом система (7.4) определяет условие усиления волн, рассеянных пространственной решеткой. Можно показать, что условие Вульфа—Брэгга (7.3) является частным случаем уравнений (7.4).

Уравнения (7.4) и (7.5) для некоторого набора чисел n_x, n_y и n_z совместны лишь при определенной длине волны:

$$\lambda(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, n_x, n_y, n_z) = 2a\frac{n_x\cos\alpha_0 + n_y\cos\beta_0 + n_z\cos\gamma_0}{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}. \tag{7.6}$$

В частном случае падения первичного луча вдоль оси Z ($\alpha_0 = \beta_0 = \pi/2$, $\gamma_0 = 0$) условие максимума рассеянной волны (7.4) записывается таким образом:

$$\left.\begin{aligned} a\cos\alpha_0' &= n_x\lambda, \\ a\cos\beta_0' &= n_y\lambda, \\ a(\cos\gamma_0' - 1) &= n_z\lambda. \end{aligned}\right\} \tag{7.7}$$

Отсюда получаем

$$\lambda\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, 0, n_x, n_y, n_z\right) = 2a\frac{n_z}{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}. \tag{7.8}$$

Для наблюдения на фотопластине системы максимумов, соответствующих всем возможным комбинациям n_x, n_y и n_z, кристалл должен облучаться немонохроматическим рентгеновским излучением с широким сплошным спектром. Однако в этом заключается и недостаток метода Лауэ, поскольку из-за широкого интервала длин волн каждая атомная плоскость дает несколько отражений, так что отдельные точки, соответствующие картине на фотопластине (лауэграмме), представляют собой наложение дифракционных максимумов различных порядков и расшифровка лауэграммы затруднена.

Более простым является *метод Брэгга*, при котором вращающийся, или колеблющийся кристалл облучается монохроматическим рентгеновским излучением. Максимумы интенсивности отраженного излучения появляются лишь при углах скольжения θ, отвечающих условию Вульфа—Брэгга, поэтому на фотопластине будет наблюдаться система линий, которая позволяет по формуле (7.3) найти расстояние d между атомными плоскостями.

При исследовании мелкокристаллических веществ с различной ориентацией граней кристаллов используют *метод Дебая—Шеррера*. Плоскость, состоящая из беспорядочно ориентированных микрокристаллов (размером не более 10^{-3} мм каждый), облучается монохроматическим пучком рентгеновских лучей. Максимумы отраженного излучения наблюдаются лишь для тех микрокристаллов, для которых выполняется условие (7.3). Таким образом, отраженные от многих поверхностей лучи образуют в пространстве систему коаксиальных конических поверхностей с осью, совпадающей с направлением падающего луча, а на фотопластине, перпендикулярной оси конусов,— систему концентрических окружностей (дебаеграмму). Величину d определяют по углу между образующей конуса и его осью (по отношению диаметра окружности на дебаеграмме к ее расстоянию от кристалла).

Помимо методов рентгеноструктурного анализа широкое распространение получили методы, основанные на использовании волновых свойств микрочастиц. *Дифракция медленных электронов* (ДМЭ) на кристаллической решетке была обнаружена еще в 20-х годах этого столетия Дэвиссоном и Джермером, получившими дискретные максимумы интенсивности потока отраженных электронов, соответствующие выполнению условия Вульфа—Брэгга, в которое в качестве длины волны должна быть подставлена длина волны де Бройля $\lambda_e = h/m_e v$. Медленные электроны проникают в кристалл на глубину порядка нескольких атомных слоев, поэтому их используют для исследования поверхностных свойств кристалла или тонких металлических пленок. Энергия электронов E_p, определяемая из условия соизмеримости дебройлевской длины волны $\lambda_e = h/m_e v = h/\sqrt{2m_e E_p}$ с межатомными расстояниями, должна равняться нескольким сотням электрон-вольт ($\lambda_e = 0{,}1$ нм при $E_p \approx 150$ эВ). Для анализа кристаллической структуры приповерхностных областей кристаллов и эпитаксиально выращенных пленок применяют также *дифракцию*

быстрых ($E_p = 10 \div 30$ кэВ) *электронов* (ДБЭ), падающих на образец под «скользящим» углом.

Для анализа кристаллической решетки, особенно если она состоит из легких атомов, могут быть применены потоки *медленных нейтронов* ($\lambda_n = h/m_n v = 0{,}1$ нм при $E_p \approx 0{,}08$ эВ), способные дать информацию о тепловых колебаниях в решетке, энергия которых близка к энергии нейтронов.

Жидкие кристаллы. *Жидкими кристаллами* называют жидкости, у которых наблюдается определенный порядок в расположении молекул, следствием чего является наличие у них ряда признаков, присущих кристаллическим веществам, в частности анизотропия механических, электрических, магнитных и оптических свойств. В этом состоянии, промежуточном между жидкостью и твердым телом, находятся некоторые органические вещества в определенном температурном интервале.

Молекулярная структура жидких кристаллов характеризуется присутствием дальнего порядка лишь вдоль одной из координатных осей. Поэтому жидкокристаллическое состояние иначе называется мезоморфным, т. е. имеющим упорядоченность, промежуточную между аморфным веществом и кристаллом. Отличительной чертой строения молекул жидких кристаллов является их вытянутая форма — сигарообразная, плоская или планкообразная. Удлиненные молекулы обычно обладают дипольными моментами, взаимодействие между которыми приводит к взаимному упорядочению молекул.

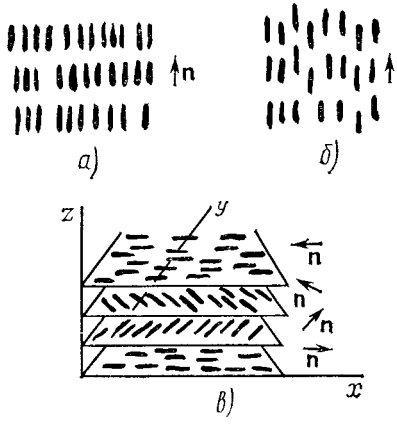


Рис. 7.5

По способу образования жидкокристаллические вещества подразделяют на *термотропные* (образованные при нагреве твердого вещества) и *лиотропные* (полученные растворением кристаллов).

Известны две основные структуры жидких кристаллов—*смектическая* и *нематическая*. Смектическая структура имеет вид слоев молекул, ориентированных осями перпендикулярно или под некоторым углом, меньшим 90°, к поверхности слоя (рис. 7.5, *а*). Углы ориентации одинаковы для всех молекул слоя, однако в соседних слоях они могут несколько различаться. В отличие от твердого кристалла молекулы соседних слоев не обязательно расположены друг против друга, поскольку силы связи между слоями значительно меньше сил, ориентирующих молекулы внутри слоев, и могут быть преодолены тепловым движением молекул. Слои могут скользить относительно друг друга, что приводит к их большой подвижности в направлении плоскости слоя. Примером смектических веществ могут служить поверхностные слои мыльного раствора.

У нематических кристаллов менее упорядоченная структура. В пределах каждого микрообъема оси всех молекул параллельны друг другу, однако отсутствуют слои и, по-видимому, не сохраняется одинаковая ориентация молекул вдоль всего объема вещества (рис. 7.5, *б*). Молекулы объединяются в группы («рои») с одинаковой ориентацией осей, причем в соседних группах ориентации молекул не совпадают. Каждая группа содержит $10^4 — 10^6$ молекул. Следует заметить, что ряд исследователей оспаривают наличие групп с разной ориентацией молекул.

Разновидностью нематических веществ являются *холестерические* жидкие кристаллы, отличающиеся параллельной ориентацией молекул в каждом слое, однако направление ориентации несколько меняется при переходе от одного слоя к другому, примерно на 15 угл.мин. (рис. 7.5, *в*). Оси молекул параллельны слою, который в силу этого имеет малую толщину.

Направление осей молекул в каждом слое может быть охарактеризовано вектором единичной длины (директором) **n**. Для холестерических веществ положение директора в различных плоскостях, перпендикулярных оси z, определяется компонентами

$$\left.\begin{aligned} n_x &= \cos(qz+\varphi), \\ n_y &= \sin(qz+\varphi), \\ n_z &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (7.9)$$

т. е. конец вектора **n** по мере перехода от одной плоскости к другой движется по спирали.

Поскольку направления векторов **n** и $-\mathbf{n}$ эквивалентны, пространственный период структуры L составляет половину шага спирали, т. е. $L = \pi/q$. Величина L порядка 300 нм сравнима с длиной волны света в оптическом диапазоне, поэтому можно наблюдать брэгговские отражения от холестерического вещества.

Пространственный период L является функцией температуры (у большинства веществ $dL(T)/dT < 0$), напряженностей электрического и магнитного полей, примесей посторонних веществ и т. д., причем даже незначительное изменение L изменяет условия отражения света, а следовательно, и цвет вещества.

Вязкость жидких кристаллов колеблется от вязкости клея до вязкости стекла. Например, для нематических веществ вязкость ($\sim 0{,}1$ П) на порядок выше, чем у воды при комнатной температуре ($\sim 10^{-2}$ П). С ростом температуры жидкокристаллические вещества переходят в изотропную жидкость, а при низких температурах — в твердый кристалл.

Электропроводность жидких кристаллов имеет, как правило, ионный характер. Удельная проводимость чистых веществ порядка $10^{-8} — 10^{-10}$ См/м, но может быть увеличена введением соответствующих органических примесей.

Особый интерес вызывает анизотропия свойств жидких кристаллов, дающая основу для создания приборов нового типа. Сюда относятся:

изменение плоскости поляризации света, проходящего сквозь холестерические жидкие кристаллы (угол поворота плоскости на единице длины неизмеримо больше, чем у твердых кристаллов — порядка $10^7 — 10^8$ град/м в отличие от $2{,}4 \cdot 10^4$ град/м для кварца, причем он сильно зависит от величины L);

двойное лучепреломление, т. е. разделение поверхностью жидкого кристалла белого света на две перпендикулярные друг другу поляризованные компоненты, что вызывает радужную окраску, существенно зависящую от угла падения света и температуры;

заметное изменение оптических свойств (светопропускания, окраски и др.) под действием внешних возмущений (температуры, электрического и магнитного полей, излучения, механических натяжений, химических реакций), которые влияют на силы взаимодействия между молекулами и ориентировку упорядоченной структуры.

Внешнее электрическое поле взаимодействует не с моментами диполей отдельных молекул, как в жидкости, а с ориентированными коллективами тысяч молекул, так что энергия взаимодействия велика и превышает энергию теплового движения. Поэтому даже слабые электрические поля существенно изменяют ориентацию молекул, а следовательно, и оптические свойства вещества.

В магнитном поле молекулы жидких кристаллов, как правило, ориентируются параллельно силовым линиям поля. С момента возникновения электрического или магнитного поля перестройка структуры происходит за время порядка $10^{-3} — 10^{-1}$ с; возвращение к исходной структуре после выключения поля проходит за время порядка 10^{-1} с (время релаксации). Важную роль здесь играет поверхность электрода, на которую нанесен слой жидкого кристалла и которая способствует восстановлению исходной ориентации молекул.

В то же время у ряда жидкокристаллических смесей обнаружен эффект памяти, когда, например, ставший непрозрачным в электрическом поле тонкий слой жидкого кристалла остается непрозрачным и после выключения поля в течение длительного времени (до нескольких дней). Первоначальное состояние при необходимости можно быстро восстановить, создав в слое переменное поле с частотой выше некоторого критического значения (несколько сот герц).

К жидкокристаллическому веществу могут быть добавлены красители; в этом случае молекулы жидкого кристалла, переориентируясь во внешнем поле, изменяют ориентацию также молекул красителя, что приводит к изменению окраски всего вещества.

Перечисленные свойства позволяют использовать жидкие кристаллы в системах цветной цифровой и буквенной индикации с очень малым потреблением энергии, большой разрешающей способностью, высоким быстродействием и малыми габаритами, а также для измерения температуры с точностью до 0,01 К по цвету наносимой на тело жидкокристаллической пленки, определения наличия в атмосфере ничтожно малых концентраций паров посторонних элементов, в качестве тензодатчиков, преобразователей инфракрасного излучения в видимое, поляроидов и т. д.

Простейшим элементом на основе жидкого кристалла является ячейка типа «сэндвич», которая представляет собой две стеклянные пластины, расположенные одна над другой с зазором в 5—200 мкм, покрытые проводящим слоем окисла (например, SnO_2). К слоям окисла подведено напряжение, изменяющее прозрачность и цвет жидкокристаллического вещества, заполняющего зазор между пластинами.

Перспективным является также применение жидких кристаллов для наблюдения распределения СВЧ-полей, получения цветных термограмм на поверхности приборов и интегральных схем, диагностики заболеваний, связанных с повышением температуры.

§ 7.2. ТИПЫ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Энергия сил связи. Свойства твердых тел в значительной степени определяются характером сил связи между частицами, образующими кристаллическую решетку. В соответствии с природой этих сил различают *молекулярные*, *ионные*, *атомные* и *металлические* кристаллы.

Количественная оценка сил связи приводит к понятию об энергии связи кристалла $E_{св}$, под которой понимают приходящуюся на 1 моль вещества разность между полной энергией кристалла при $T=0$ К и энергией составляющих его частиц, разнесенных на бесконечно далекое расстояние друг от друга. Энергия $E_{св}$ отрицательна, однако в таблицах обычно указывают ее абсолютные значения.

Между частицами кристалла действуют одновременно как силы притяжения, так и силы отталкивания, и состояние равновесия характеризуется равенством этих сил. В общем случае потенциальная энергия взаимодействия между двумя частицами тела описывается формулой

$$U = -\frac{A}{r^n} + Be^{-r/\rho}, \qquad (7.10)$$

где A, B, n и ρ — константы; r — расстояние между частицами.

Величина ρ много меньше r_0 — расстояния между частицами в состоянии равновесия. Первый член правой части равенства (7.10) определяет энергию сил притяжения, второй — энергию сил отталкивания. Очевидно, в состоянии равновесия энергия U минимальна, т. е. $\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0}=0$. Из графика зависимости $U(r)$, приведенного на рис. 7.6, видно, что при $r=r_0$ энергия минимальна и всякое отклонение от состояния равновесия вызывает увеличение либо сил притяжения, либо сил отталкивания, возвращающих частицы к равновесному расстоянию r_0.

Силы, вызывающие отталкивание частиц, появляются при малых расстояниях между ними и связаны, во-первых, с отталкиванием одноименно заряженных ядер и, во-вторых, с перекрытием внутренних электронных оболочек сближающихся атомов или ионов. При

этом несколько электронов могут оказаться в одинаковых квантовых состояниях и для выполнения принципа Паули они должны перейти на более высокие энергетические уровни, т. е. сближение атомов или ионов невыгодно с энергетической точки зрения, что эквивалентно появлению сил отталкивания.

Природа сил притяжения различна для различного типа связей, поэтому ее следует рассмотреть подробнее.

Молекулярные кристаллы. Молекулярные кристаллы содержат в узлах решетки молекулы, удерживаемые *силами Ван-дер-Ваальса*. Энергия сил притяжения пропорциональна $-1/r^n$, где $n=6$.

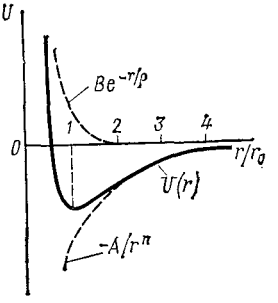


Рис. 7.6

Если молекулы поляризованы, то между ними возникают силы, аналогичные силам притяжения двух электрических диполей (силы *ориентационного взаимодействия*). При наличии же только части полярных молекул происходит индуцирование ими электрического момента у соседних неполярных молекул с последующим взаимным притяжением (силы *поляризационного* или *индукционного взаимодействия*). Наконец, даже неполяризованные молекулы могут притягиваться друг к другу за счет взаимодействия мгновенных дипольных моментов, образованных электронами, синхронно вращающимися вокруг положительных ядер (*дисперсионное взаимодействие*).

Молекулярные кристаллы имеют низкие температуры плавления и кипения, сильную сжимаемость, малую электропроводность, они прозрачны для электромагнитного излучения вплоть до дальнего ультрафиолета. К ним относятся такие вещества, как H_2, N_2, Cl_2, H_2O, CO_2, органические кристаллы, инертные газы в твердом состоянии и т. д.

Ионные кристаллы. Силы притяжения в ионных кристаллах представляют собой кулоновские силы взаимодействия между ионами противоположных знаков, локализованными в узлах решетки. Поэтому энергия притяжения обратно пропорциональна расстоянию между ионами [$n=1$ в формуле (7.10)]. Для молекул NaCl $\rho=3{,}45\cdot10^{-2}$ нм и $r_0=0{,}282$ нм.

Энергия взаимодействия двух ионов противоположного знака

$$U=-\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+Be^{-r/\rho}, \qquad (7.11)$$

где α — коэффициент, учитывающий влияние ионов решетки на энергию кулоновского притяжения одной пары ионов (постоянная Маделунга, равная 1,748 для NaCl, 1,638 для ZnS, 1,763 для CsCl и т. д.).

В положении равновесия (при $r = r_0$)

$$\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0} = \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2} - \frac{B}{\rho} e^{-r_0/\rho} = 0. \tag{7.12}$$

Отсюда

$$B = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2} e^{r_0/\rho} \tag{7.13}$$

и выражение (7.11) преобразуется к виду

$$U = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1 - \frac{r\rho}{r_0^2} e^{\frac{r_0 - r}{\rho}}\right). \tag{7.14}$$

В положении равновесия (при $r = r_0$)

$$U = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right). \tag{7.15}$$

Поскольку $\rho/r_0 \ll 1$, энергия связи ионных кристаллов, как видно из формулы (7.15), определяется в основном силами кулоновского взаимодействия.

Как правило, ионные кристаллы — это неорганические диэлектрики с проводимостью, в 10^{20} раз меньшей, чем у металлов. С повышением температуры проводимость в отличие от металлов возрастает, так как она связана с диффузией ионов вдоль решетки (ионная электропроводность). Ионные кристаллы хорошо поглощают электромагнитное излучение в инфракрасной части спектра. В качестве примера кристаллов с ионными связями можно назвать KCl, AgBr, LiE и др.

Атомные кристаллы. Атомные кристаллы образованы за счет ковалентной (валентной, гомеополярной, обменной) связи между атомами решетки. Она возникает при перекрытии внешних электронных оболочек соседних атомов, когда резко возрастает вероятность туннельного перехода валентных электронов от одного атома к другому. При расстоянии между ядрами менее 0,2 нм частота обмена валентными электронами настолько велика, что можно говорить о системе из двух ядер с обобществленными валентными электронами, принадлежащими обоим ядрам. Такая система может быть более устойчивой, чем два изолированных друг от друга атома. В § 5.4 было показано на примере молекулы водорода, что энергия системы с обобществленными электронами может быть при определенных условиях меньше энергии изолированных атомов, т. е. сближение атомов энергетически выгодно.

При обобществлении электронов происходит заметное изменение симметрии распределения плотности «электронных облаков» вокруг ядер атомов — плотность электронов выше средней плотности вдоль линий, соединяющих соседние атомы. «Электронное облако» как бы втянуто в пространство между ядрами и своим полем обеспечивает их притяжение (см. рис. 5.6, *а*).

Связь сил притяжения с расстоянием между атомами не выражается простой зависимостью, можно только заметить, что эти силы быстро убывают с расстоянием. Ковалентная связь образуется при

перекрытии электронных оболочек, т. е. при малых расстояниях между атомами. При бóльших расстояниях между атомами действуют силы Ван-дер-Ваальса.

Отличительные черты ковалентных связей — их насыщенность (число связей определяется числом валентных электронов) и направленность («электронное облако» втянуто в межядерное пространство). Ковалентная связь присуща в основном элементам средних групп Периодической системы, таким, как C, Ge, Si, а также большинству органических соединений, галогенам и т. д. Атомные кристаллы характеризуются большой прочностью, низкой сжимаемостью, высокой температурой плавления, малой проводимостью при низких температурах (в отсутствие примесей) и заметным ее ростом с повышением температуры. По оптическим свойствам они близки к ионным кристаллам.

Металлические кристаллы. Металлические кристаллы образуются главным образом из атомов элементов первых групп Периодической системы Менделеева. Атомы металлов в кристаллической решетке расположены столь близко, что волновые функции валентных электронов перекрываются и валентные электроны получают возможность оторваться от атомов и свободно перемещаются по кристаллу, образуя электронный газ. Этот процесс связан со снижением потенциальных барьеров на границе каждого атома за счет действия остальных атомов, в результате чего энергетические уровни валентных электронов оказываются выше границы барьеров. Теперь отрыв валентного электрона не требует затрат энергии и атомы превращаются в ионы без внешнего воздействия и при любой температуре. Оторвавшиеся валентные электроны принадлежат всему кристаллу, они обобществлены и ведут себя как газ, подчиняющийся статистике Ферми.

Облако отрицательно заряженного электронного газа, заполняющего междоузлия, создает силы притяжения между положительными ионами решетки. Энергия сил притяжения обратно пропорциональна расстоянию между ионами. Устойчивое положение ионов определяется равновесием сил их взаимного электростатического расталкивания и сил притяжения за счет «электронного облака».

Металлическим кристаллам свойственны хорошая электро- и теплопроводность, высокая отражательная способность в инфракрасной и видимой частях спектра, прозрачность в ультрафиолетовой области.

Типы связи заметно различаются по величине энергии $E_{св}$. Наиболее слабая связь — ван-дер-ваальсовская ($E_{св} \approx 10^3$ Дж/моль), и, хотя она появляется во всех видах кристаллов, при наличии других типов связи ею пренебрегают. Энергии трех остальных типов связи имеют примерно один порядок ($E_{св} \approx 10^5$ Дж/моль), причем у ионных кристаллов энергия $E_{св}$ выше и может достигать 10^7 Дж/моль.

Нельзя провести резкой грани между ковалентными и ионными или ковалентными и металлическими соединениями. Как правило, налицо одновременно несколько типов связи, однако одна из них преобладает и определяет вид кристалла.

§ 7.3. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

В реальных кристаллических телах нет идеально правильного расположения атомов, молекул или ионов. В них всегда наблюдаются отклонения от строгой упорядоченности решетки — дефекты кристаллической структуры, которые по геометрическим признакам подразделяются на нульмерные (точечные), одномерные (линейные), двухмерные (поверхностные) и трехмерные (объемные).

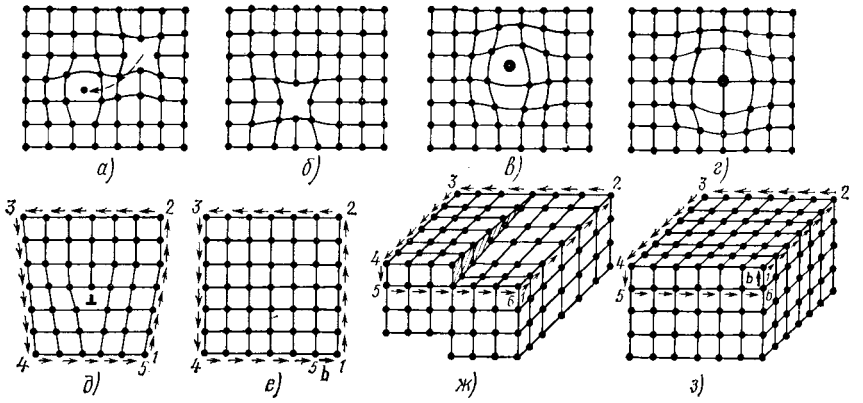


Рис. 7.7

Точечные дефекты. Точечные дефекты имеют малую протяженность (порядка нескольких атомных диаметров) в любом направлении. Сюда относятся *вакансии* (отсутствие атомов в некоторых узлах решетки) и *атомы в междоузлиях* (рис. 7.7, *а*, *б*).

Под влиянием внешних воздействий, например при усилении тепловых колебаний атомов с ростом температуры кристалла или при облучении тела потоком частиц, атом решетки может покинуть узел и внедриться в междоузлие в другой части кристалла *(атом внедрения)*, либо выйти на поверхность тела. Атом внедрения и образовавшаяся одновременно вакансия являются подвижными дефектами и могут перемещаться по кристаллу. Так, место вакансии может занять атом из соседнего узла, а вакансия сместиться на его место. Вакансия вместе с атомом в междоузлии называется *дефектом по Френкелю* (рис. 7.7, *а*). Для смещения атома и образования вакансии требуется затратить энергию порядка 1—2 эВ, для внедрения атома в междоузлия — порядка 1—5 эВ. Вокруг атомов внедрения кристаллическая решетка деформируется, что возможно лишь в неплотно упакованных структурах, в ряде же металлов (например, Cu, Zn) образование подобных дефектов маловероятно. Дефекты по Френкелю часто встречаются в ионных кристаллах с сильно отличающимися по размерам ионами противоположного знака.

Появление вакансии не обязательно связано со смещением атома решетки в междоузлие. Вакансия может образоваться при испарении

или частичном отрыве атома поверхности и затем постепенно проникнуть в глубь тела (рис. 7.7, *б*). При этом ей уже не будет соответствовать атом внедрения *(дефект по Шоттки)*. Дефекты по Шоттки обычно имеют место в кристаллах с плотной упаковкой атомов, когда энергетически невыгодно внедрение атомов в междоузлия. При большой концентрации вакансии могут объединяться и создавать поры вещества, поскольку энергия образования связанных друг с другом вакансий ниже энергии образования изолированных вакансий.

Атомы внедрения могут появляться за счет примесей посторонних веществ (рис. 7.7, *в*). При этом энергия, затрачиваемая на внедрение небольших по размерам атомов (H, C, O, N), сравнительно невелика, поскольку решетка деформируется незначительно, а металлы поглощают такие примеси в больших количествах. Примесные атомы могут также занимать места вакансий и располагаться в узлах решетки (*атомы замещения*, рис. 7.7, *г*).

Статистические оценки вероятности образования дефектов по Френкелю и Шоттки приводят к следующим выражениям для концентраций дефектов в кристалле:

$$N_{\Phi} = A_{\Phi}\sqrt{N_0 N_0'}\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{3Z}\exp\left(-\frac{\Delta U_{\Phi}}{2kT}\right),$$
$$N_{\text{Ш}} = A_{\text{Ш}} N_0\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{3Z}\exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{Ш}}}{kT}\right), \qquad (7.16)$$

где N_{Φ} и $N_{\text{Ш}}$ — концентрации дефектов по Френкелю и Шоттки; A_{Φ} и $A_{\text{Ш}}$ — коэффициенты (в пределах от 10 до 100); N_0 — концентрация атомов в решетке; N_0' — концентрация междоузлий; Z — координационное число; ν' и ν — частота колебаний атомов в области дефекта и в отсутствие дефекта соответственно; ΔU_{Φ} и $\Delta U_{\text{Ш}}$ — энергия, затрачиваемая на образование дефекта (энергия дефектообразования).

Из формул видно, что с повышением температуры, когда усиливаются колебания атомов относительно точек равновесия, количество дефектов в единице объема заметно возрастает. Обычная концентрация вакансий в кристаллах имеет порядок 10^{21}—10^{25} м$^{-3}$, тогда как плотность собственных атомов внедрения на один-два порядка меньше. С ростом температуры число вакансий резко увеличивается и при температуре плавления одна вакансия приходится на 10^3—10^2 атомов вещества. В ионных кристаллах число вакансий положительных и отрицательных ионов должно быть одинаковым, чтобы не нарушилось условие электронейтральности.

Концентрация примесных атомов колеблется в очень широких пределах. В чистом германии она составляет примерно 10^{18} м$^{-3}$, в легированном (обогащенном примесями) германии 10^{20}—10^{24} м$^{-3}$, а в некоторых полупроводниковых приборах и приборах квантовой электроники концентрацию примесей доводят до величин, соответствующих предельной растворимости примеси в полупроводнике ($\sim 10^{27}$ м$^{-3}$).

Концентрация точечных дефектов может быть повышена также за счет закалки (резкого охлаждения тела), механической деформации решетки (ковки, прокатки), облучения частицами высоких энергий.

Линейные дефекты. К линейным дефектам относятся *дислокации* — нарушения структуры, захватывающие большое число атомов и приводящие к сдвигу атомных плоскостей в решетке.

Дислокации могут быть различными по форме, но обычно их можно рассматривать как наложение двух предельных типов — *краевой* (линейной) и *винтовой дислокаций*. Краевая дислокация (рис. 7.7, *д*) связана с появлением лишней атомной плоскости («экстраплоскости»), прерывающейся в толще кристалла, и с искажением решетки главным образом вдоль линии обрыва этой плоскости (линии дислокации). Область вблизи линии дислокации, где наиболее сильно проявляется искажение решетки, называют ядром дислокации, а пространство, удаленное от ядра, где практически нет искажения, — упругой областью. При винтовой дислокации (рис. 7.7, *ж*) атомные плоскости «закручены» в форме геликоида (винтовой лестницы).

Дислокации обычно существуют в виде замкнутых линий или же оканчиваются у границы кристалла, но не обрываются в глубине решетки. Подобно вакансиям и атомам внедрения дислокации могут смещаться вдоль кристалла (присоединяя к краю лишней плоскости атомы решетки, либо отдавая атомы в области вакансий).

Для описания дислокаций используют так называемый *вектор Бюргерса* **b**, который определяет величину и направление смещения атомных плоскостей. Для его нахождения проводят последовательным переходом от атома к атому замкнутый контур произвольной формы в области, охватывающей дислокацию — *контур Бюргерса* (рис. 7.7, *д—з*). Затем контур проводят в области недеформированного кристалла; вектор, необходимый для замыкания контура, и является вектором Бюргерса. Вектор Бюргерса постоянен вдоль всей длины дислокации и не зависит от формы контура Бюргерса. Он параллелен линии винтовой дислокации и перпендикулярен линии краевой дислокации, а по величине кратен постоянной решетки. В точке, где сходятся несколько дислокаций, геометрическая сумма их векторов Бюргерса должна равняться нулю.

Дислокации оказывают очень большое влияние на прочность твердых тел. В реальных кристаллах силы, способные вызвать деформацию решетки, значительно меньше сил, рассчитанных для идеального кристалла. Действительно, в ядре дислокации атомы уже смещены относительно положения в идеальной решетке и для их дальнейшего сдвига нужны меньшие силы. Для упрочения кристалла следует ограничить подвижность дислокаций легированием (примеси затрудняют движение дислокаций), закалкой (мелкокристаллическая структура и границы зерен препятствуют движению дислокаций) или наклепом — холодной деформацией (при этом число дислокаций увеличивается, они переплетаются, и их подвижность уменьшается).

Плотность дислокаций на единицу поверхности кристаллов, выращенных в высокостабильных условиях, имеет порядок $10^6—10^{10}$ м$^{-2}$. После деформации кристаллов она возрастает до $10^{15}—10^{16}$ м$^{-2}$. В среднем дислокации в кристаллах отстоят друг от друга на 10^4 межатомных расстояний.

Для наблюдения дислокаций наряду с дифракцией электронов и рентгеновских лучей используют методы ямок травления и декорирования. При первом методе подвергают травлению исследуемый кристалл, в результате чего в микроскоп можно наблюдать линии выхода дислокаций на поверхность, так как вдоль них связь атомов слабее и происходит усиленное разрушение материала. При втором методе в кристалл вводят примеси, которые диффундируют в нем, концентрируются в области дислокаций, и их также можно наблюдать в микроскоп.

Поверхностные и объемные дефекты. Поверхностными дефектами являются поверхность кристалла, границы зерен и т. д. Поверхность кристалла ограничивает решетку с одной стороны, и поверхностные атомы уже не окружены со всех сторон другими атомами, как в объеме кристалла. Симметрия связей нарушается, а следовательно, изменяется и поведение атомов. Аналогичные дефекты появляются и на границах монокристалликов, составляющих поликристаллические тела, поскольку атомные плоскости по обе стороны границы ориентированы в разных направлениях.

К объемным дефектам относят пустоты, трещины, поры, включения нерастворимых примесей. В общем случае к дефектам нужно отнести и тепловые колебания атомов решетки, при которых атомы смещаются относительно своего положения равновесия.

Дефекты структуры оказывают существенное влияние на механические, тепловые, электрические, магнитные и оптические свойства твердых тел. Ими, в частности, определяется тип носителей заряда в кристалле.

§ 7.4. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Нормальные колебания. Ввиду ограниченности сил межатомных связей атомы могут смещаться относительно положения равновесия в узлах кристаллической решетки и совершать колебательные движения. В положении равновесия энергия атома в решетке минимальна (см. рис. 7.6), и смещение его изменяет расстояние между атомами, что обусловливает превышение сил отталкивания либо сил притяжения (в зависимости от направления смещения) и соответственно увеличение энергии атома. Атом будет стремиться возвратиться в положение равновесия, так как действующая на него сила направлена навстречу смещению. Это и служит причиной колебательных процессов в решетке.

Атом условно можно представить связанным упругими силами со всеми ближайшими атомами решетки (дальние взаимодействия можно не учитывать). Последние в свою очередь совершают колебательные движения, так что в сумме получается сложная картина

из N колеблющихся атомов, каждый из которых имеет три колебательных степени свободы, и в целом число степеней свободы решетки из N атомов равно $3N$. Колебательные процессы в кристалле могут быть представлены в виде движения $3N$ волн с разными частотами (*нормальных колебаний*), в каждой из которых

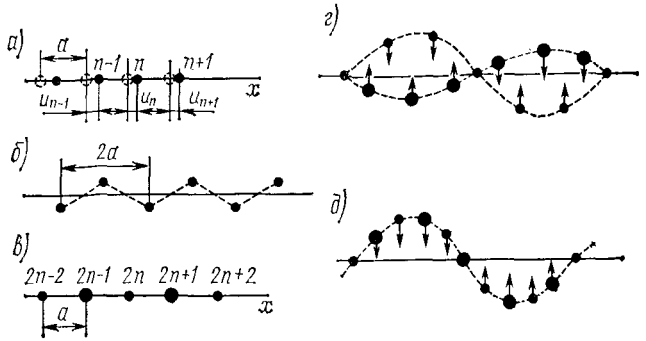


Рис. 7.8

участвуют все атомы решетки. Движение каждого атома определяется суперпозицией всех $3N$ нормальных колебаний в точке локализации атома.

Таким образом, его движение представляет собой сложное, негармоническое колебание.

Колебания в одномерной цепочке одинаковых атомов. Основные представления о колебательных процессах в кристаллической решетке можно получить из рассмотрения одномерных моделей — линейных цепочек атомов, с использованием выводов классической физики, поскольку в данном случае они совпадают с выводами квантовой теории.

На рис. 7.8,*а* изображена линейная цепочка одинаковых атомов, вдоль которой распространяется колебательный процесс, причем величина смещения каждого атома относительно положения равновесия предполагается много меньшей постоянной решетки a (действительно, амплитуда колебаний атомов порядка 0,01 нм, т. е. составляет несколько процентов от постоянной решетки).

Плоская волна, бегущая по цепочке атомов, описывается выражением

$$u(x,\ t) = A \exp[i(\mathrm{k}x - \omega t)], \tag{7.17}$$

поэтому смещение относительно положения равновесия n-го атома, для которого $x = na$, можно искать в виде

$$u_n = A \exp[i(\mathrm{k}na - \omega t)]. \tag{7.18}$$

Тогда уравнением движения n-го атома будет

$$F_n = M_a \frac{d^2u_n}{dt^2} = -M_a\omega^2 A \exp[i(\mathrm{k}na - \omega t)] = -M_a\omega^2 u_n, \tag{7.19}$$

где M_a — масса атома.

Сила F_n, действующая на n-й атом, в предположении малости смещений пропорциональна растяжению или сжатию цепочки:

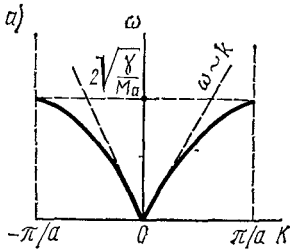
$$F_n = \gamma(u_{n+1} - u_n) - \gamma(u_n - u_{n-1}) = \gamma(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \quad (7.20)$$

Здесь γ — коэффициент пропорциональности, характеризующий упругие свойства решетки (коэффициент квазиупругой силы).

В общем случае сила взаимодействия двух соседних атомов решетки, например n-го и $(n+1)$-го, равна:

$$F_{n,\,n+1} = \gamma(u_{n+1} - u_n) + \delta(u_{n+1} - u_n)^2 + \ldots, \quad (7.21)$$

однако при $(u_{n+1} - u_n)/a \ll 1$ ограничиваются лишь первым членом разложения. Второй член, в частности, обусловливает тепловое расширение решетки, которым в первом приближении можно пренебречь. Кроме того, поскольку силы взаимодействия быстро спадают с расстоянием, ограничимся рассмотрением взаимодействия n-го атома лишь с ближайшими соседями, т. е. с $(n-1)$-м и $(n+1)$-м атомами, в результате чего придем к выражению (7.20).



Подставив (7.18) и (7.20) в (7.19), получим связь между частотой колебаний ω и волновым числом k (закон дисперсии волны в линейном кристалле):

$$\omega^2 = 4\frac{\gamma}{M_a}\sin^2\frac{ka}{2}. \quad (7.22)$$

Отсюда

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{\gamma}{M_a}}\sin\frac{ka}{2} = 2\omega_0\sin\frac{ka}{2}, \quad (7.23)$$

где $\omega_0 = \sqrt{\gamma/M_a}$.

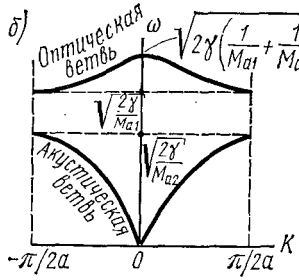


Рис. 7.9

Знак минус в формуле (7.23) соответствует обратной волне, распространяющейся навстречу направлению оси x.

Из формулы (7.23) и дисперсионной кривой (рис. 7.9,*а*) видно, что максимальная частота волн в линейном кристалле $\omega_{max} = 2\sqrt{\gamma/M_a}$, причем она соответствует $k = \pm\pi/a$.

Очевидно, длина волны колебаний при этом минимальна: $\lambda_{min} = 2\pi/k = 2a$ (см. рис. 7.8,*б*). Такое значение минимальной длины волны вытекает непосредственно из дискретности атомной цепочки, в которой не имеет смысла представление о волне, имеющей длину меньше $2a$, т. е. охватывающей менее трех атомов.

Наложение граничных условий (ограничение длины атомной цепочки размерами кристалла) приводит к тому, что спектр разрешенных значений частот колебаний становится дискретным, ха-

рактер же дисперсионной зависимости (рис. 7.9,*а*) сохраняется. Волны, распространяющиеся в ограниченном кристалле, отражаются от его поверхностей, в результате в нем устанавливается система стоячих волн. На длине кристалла должно укладываться целое число полуволн (как в закрепленной на концах струне), поэтому наибольшая длина волны колебаний равна удвоенной длине кристалла, а наименьшая — удвоенному межатомному расстоянию.

При больших длинах волн, т. е. при малых значениях k, можно заменить $\sin ka/2$ на $ka/2$ в (7.23). Тогда $\omega \sim k$, т. е. дисперсия будет отсутствовать и кристалл будет вести себя как сплошная упругая среда (пунктирная линия на рис. 7.9,*а*). Однако с ростом k и уменьшением длины волны дискретность решетки становится все более заметной и зависимость $\omega(k)$ отклоняется от линейной — появляется дисперсия.

Замена в выражении (7.18) k на $k+\frac{2\pi}{a}n$, где n — целое число, не изменяет величины u_n, т. е. колебательные свойства решетки периодичны относительно k с периодом $2\pi/a$, и можно ограничиться рассмотрением любого интервала изменения k, равного $2\pi/a$. Как правило, рассматривают изменение k в интервале от $-\pi/a$ до π/a (*первая зона Бриллюэна*).

Энергия волны распространяется с групповой скоростью $v_{гр}$, которая связана с волновым числом k выражением

$$v_{гр}=\frac{\partial\omega}{\partial k}=\omega_0 a\cos\frac{ka}{2}. \qquad (7.24)$$

Отсюда видно, что при $k=\pm\pi/a$, т. е. на границе зоны Бриллюэна, групповая скорость обращается в нуль, а колебательный процесс описывается стоячей волной:

$$u_n=A\exp[i(n\pi-\omega t)]=Ae^{-i\omega t}\cos n\pi, \qquad (7.25)$$

которая образуется за счет брэгговского отражения от атомов линейной решетки. Действительно, условие Вульфа — Брэгга $2d\sin\theta=n\lambda$ выполняется при $k=\pm\pi/a$, если принять $\theta=\pi$, $d=a$, $k=2\pi/\lambda$, $n=\pm 1$.

В реальных кристаллах максимальное значение волнового числа $k_{max}=\pi/a\approx 10^{10}$ м$^{-1}$, а предельная частота $\omega_{max}\approx 10^{13}$ с$^{-1}$ лежит в инфракрасной области спектра. Таким образом, звуковые волны составляют лишь малую часть спектра колебаний атомов в решетке.

Колебания в одномерной цепочке разнородных атомов. В случае когда цепочка состоит из атомов двух видов с массами M_{a1} и M_{a2} (см. рис. 7.8,*в*), уравнения движения записываются следующим образом

$$\left.\begin{aligned} M_{a1}\frac{d^2u_{2n}}{dt^2}&=\gamma(u_{2n+1}+u_{2n-1}-2u_{2n}),\\ M_{a2}\frac{d^2u_{2n+1}}{dt^2}&=\gamma(u_{2n+2}+u_{2n}-2u_{2n+1}).\end{aligned}\right\} \qquad (7.26)$$

Решения ищем в виде

$$\left.\begin{aligned} u_{2n} &= A\exp\{i[2nka-\omega t]\},\\ u_{2n+1} &= B\exp\{i[(2n+1)ka-\omega t]\}. \end{aligned}\right\} \qquad (7.27)$$

Подставив (7.27) в (7.26), получим условие разрешимости системы двух уравнений:

$$(2\gamma - M_{a1}\omega^2)(2\gamma - M_{a2}\omega^2) = 4\gamma^2\cos^2 ka,$$

откуда можно найти дисперсионную зависимость

$$\omega_{\pm}^2 = \gamma\left(\frac{1}{M_{a1}}+\frac{1}{M_{a2}}\right) \pm \gamma\sqrt{\left(\frac{1}{M_{a1}}+\frac{1}{M_{a2}}\right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{M_{a1}M_{a2}}}. \qquad (7.28)$$

Решение (7.28) указывает на возможность появления двух видов колебаний с различными частотами в цепочке разнородных атомов.

Знаку плюс соответствует так называемая *оптическая ветвь* спектра колебаний, знаку минус — *акустическая ветвь* (рис. 7.9,*б*). Физическая картина двух типов колебаний может быть наглядно представлена при рассмотрении поперечных колебаний в цепочке атомов (см. рис. 7.8,*г*,*д*). Оптические колебания соответствуют колебаниям атомов одного типа навстречу атомам другого типа относительно неподвижного центра масс, при акустических колебаниях соседние атомы движутся приблизительно в одной фазе, причем центр масс колеблется вместе с атомами. Оптические колебания могут быть возбуждены электромагнитным полем, тогда как акустические колебания связаны с тепловыми явлениями и прохождением звука.

Колебания в трехмерной решетке. Для трехмерного кристалла математические выражения существенно усложняются, однако общий характер решения не меняется. В трехмерной решетке, содержащей в каждой элементарной ячейке m атомов, появляются три акустические ветви, при которых атомы ячейки колеблются вместе как единое целое, и $3m-3$ оптических ветвей, учитывающих взаимные колебания атомов в ячейке. Одна из акустических ветвей соответствует продольным колебаниям, две остальные — поперечным, причем скорость распространения поперечных волн (в изотропной среде) меньше, чем продольных.

Общее число возможных колебаний в кристалле определяется числом степеней свободы у колеблющихся атомов и равно $3N$. Наличие конечных размеров у кристалла приводит к тому, что в нем могут существовать колебания лишь с дискретным набором частот, причем число колебаний в разных интервалах частот различно и определяется функцией распределения числа колебаний по частотам $g(\omega)$. Как показывает расчет,

$$g(\omega) = \frac{3\omega^2 V}{2\pi^2 v_{зв}^3}, \qquad (7.29)$$

где V — объем тела; $v_{зв}$ — усредненная по направлениям скорость звука в кристалле.

Поскольку общее число колебаний равно $3N$,

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega)\, d\omega = 3N. \tag{7.30}$$

Здесь ω_{max} — максимальная частота колебаний в кристалле.

Подставив (7.29) в (7.30), получим

$$\omega_{max} = v_{зв}\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} = v_{зб}(6\pi^2 N_0)^{1/3}, \tag{7.31}$$

где N_0 — число атомов в единице объема.

Спектр колебаний решетки исследуют с помощью неупругого рассеяния нейтронов малых энергий. По импульсу и углу отражения нейтронов можно определить значения ω и k для звуковых (тепловых) волн в кристалле. Кроме того, частоту и волновой вектор колебания в кристалле можно определить по интенсивности и углу рассеяния рентгеновского излучения в областях, не отвечающих выполнению условия Вульфа—Брэгга.

§ 7.5. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Фононы. Как указывалось в § 7.4, в кристалле возможны коллективные возбуждения совокупностей атомов, представляющие собой $3N$ различных нормальных колебаний, которые подчиняются определенному распределению по частотному спектру. Каждое колебание, распространяющееся в кристалле, обладает энергией и импульсом, и по аналогии с квантованием электромагнитных колебаний можно ввести понятие о квантах тепловых колебаний решетки — *фононах*. Колебательные процессы в кристалле можно представить в виде движения фононов, число которых зависит от частоты колебаний.

Можно показать, что энергия нормального колебания в кристалле с частотой ω квантована и по аналогии с энергией линейного гармонического осциллятора в квантовой механике (см. § 3.10) подчиняется закону $\varepsilon_\omega = (n_\omega + 1/2)\hbar\omega$, где $n_\omega = 0, 1, 2, 3, \ldots$; $\hbar\omega$ — минимальная порция, квант энергии колебаний (фонон). Таким образом, каждое нормальное колебание содержит n_ω фононов с энергией $\hbar\omega$. Величина 1/2 учитывает наличие так называемых нулевых колебаний решетки, существующих при температурах вплоть до 0 К и обычно не учитываемых при исследовании тепловых свойств кристалла.

Фононы являются определенной абстракцией при описании колебательных процессов в кристалле, когда реальные колебания представляются в виде потока квазичастиц. Скорость фононов равна скорости распространения колебания, импульс равен $\hbar\mathbf{k}$, среднее время жизни порядка 10^{-12} с, распределение по энергиям определяется статистикой Бозе—Эйнштейна.

Введение корпускулярного понятия «фонон» позволяет упростить рассмотрение многих физических процессов. Рассеяние электронов

тепловыми колебаниями решетки описывается как столкновение электронов с фононами. При этом выполняются законы сохранения энергии и импульса. Взаимодействие различных колебаний в решетке может быть представлено как рассеяние фононов друг на друге. Одно колебание вызывает изменение упругих свойств среды при смещении атомов, что сказывается на втором колебании. Расчет показывает, что взаимодействие двух волн с частотами ω_1 и ω_2 и волновыми векторами $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ может быть описано как столкновение двух фононов с появлением третьего фонона, имеющего частоту ω_3 и импульс $\hbar\mathbf{k}_3$, причем

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2,$$
$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2.$$

Теплоемкость решетки. Для определения суммарной энергии тепловых колебаний кристалла E необходимо умножить энергию одного фонона на функцию распределения по энергиям Бозе—Эйнштейна $f(E)$ и на число нормальных колебаний $g(\omega)$ в интервале частот $d\omega$, а затем проинтегрировать по всем частотам колебаний в кристалле от 0 до ω_{max}:

$$E = \int_0^{\omega_{max}} \hbar\omega f(E)\, g(\omega)\, d\omega = \int_0^{v_{зв}(6\pi^2 N_0)^{1/3}} \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \frac{3\omega^2 V}{2\pi^2 v_{зв}^3} d\omega. \quad (7.32)$$

Произведение $\hbar\omega f(E)$ в этом интеграле определяет среднюю энергию нормального колебания с частотой ω. Вводя обозначения $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ и $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_{max}}{k} = \frac{\hbar v_{зв}(6\pi^2 N_0)^{1/3}}{k}$, найдем энергию единицы объема тела:

$$E_V = \frac{E}{V} = \frac{3k^4 T^4}{2\pi^2 \hbar^3 v_{зв}^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}. \quad (7.33)$$

Величину Θ_D называют *характеристической температурой Дебая.*

Строго говоря, при определении E в формуле (7.32) необходимо вычислять сумму по всем частотам вместо интеграла в силу дискретности колебательного спектра. Кроме того, следует учитывать различие в частотах продольных и поперечных колебаний. Однако, как показано Дебаем, результат, удовлетворительно совпадающий с экспериментом, можно получить, если считать спектр колебаний квазинепрерывным и заменить суммирование интегрированием. Можно также в первом приближении считать одинаковыми частоты продольных и поперечных колебаний. При этих двух допущениях существенно упрощается математический аппарат теории. Правда, в сложных кристаллах, где появляются оптические колебания, указанные допущения приводят к некоторому расхождению теории и эксперимента. В реальных кристаллах зависимость $g(\omega)$ может

отличаться от квадратичной (рис. 7.10). Обычно величину Θ_D определяют из опыта так, чтобы экспериментальная кривая наилучшим образом совпадала с теоретической.

Теплоемкость при постоянном объеме находят дифференцированием E_V по T:

$$c_V = \frac{dE_V}{dT} = 9N_0k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4\,dx}{(e^x-1)^2}. \qquad (7.34)$$

Входящий в это выражение интеграл протабулирован как функция T/Θ_D. Это дает возможность построить график зависимости c_V от T/Θ_D (рис. 7.11), хорошо подтверждаемый экспериментальными данными.

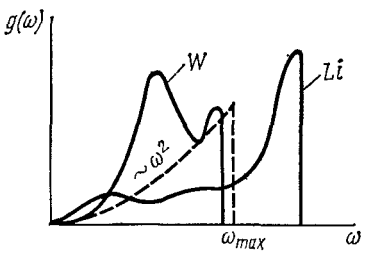


Рис. 7.10

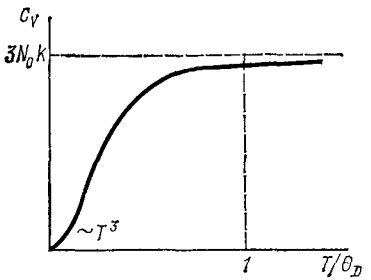


Рис. 7.11

При низких температурах ($T \ll \Theta_D$) верхний предел интеграла в (7.33) стремится к ∞, и учитывая, что

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15}, \qquad (7.35$$

получим

$$E_{V\,(T\ll\Theta_D)} = \frac{3}{5}\pi^4\frac{N_0k}{\Theta_D^3}T^4, \qquad (7.36$$

$$c_{V\,(T\ll\Theta_D)} = \frac{dE_{V\,(T\ll\Theta_D)}}{dT} = \frac{12}{5}\pi^4 N_0k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \sim T^3. \qquad (7.37$$

Следовательно, в области низких температур теплоемкость возрастает пропорционально кубу температуры (закон T^3 Дебая). Это связано с увеличением числа возбужденных колебаний при повышении температуры, а также с увеличением энергии каждого колебания.

При низких температурах возбуждаются лишь фононы с малыми энергиями $\hbar\omega$, т. е. длинноволновые фононы. Однако при значительном росте температуры будут возбуждены все колебания и дальнейшее возрастание E_V связано лишь с увеличением энергии каждого колебания, что приводит к замедлению скорости возрастания энергии кристалла. Действительно, при $T \gg \Theta_D$ величина

мала; разлагая e^x в ряд и ограничиваясь первыми членами $e^x \approx \approx 1+x$, получим

$$c_V = 9N_0k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{(1+x)x^4}{x^2}\,dx = 9N_0k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\left[\frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 + \frac{1}{4}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^4\right]. \tag{7.38}$$

Второй член в квадратных скобках много меньше первого, и им можно пренебречь, записав:

$$c_V = 9N_0k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 = 3N_0k. \tag{7.39}$$

В области температур, много больших дебаевской, теплоемкость не зависит от T и равна $3N_0k$ (закон Дюлонга и Пти). При $T = \Theta_D$ величина c_V достигает примерно 96% от $3N_0k$.

Значения дебаевских температур для большинства веществ лежат в пределах 100—400 К. Температура Θ_D является важной характеристикой твердого тела. При $T < \Theta_D$ наиболее ярко проявляются квантовомеханические эффекты в поведении колеблющихся атомов.

Теплоемкость электронного газа. При определении теплоемкости кристалла не принималась во внимание теплоемкость электронного газа, образованного подчиняющимися статистике Ферми—Дирака валентными электронами атомов. При этом, однако, были получены результаты, совпадающие с экспериментом. Для того чтобы понять, почему электронный газ не вносит заметного вклада в теплоемкость кристалла, обратимся к графику функции $f(E)$ для распределения Ферми (см. рис. 5.3, *а*).

С ростом температуры от 0 до T часть электронов получает тепловые возбуждения и переходит на энергетические уровни, расположенные выше уровня Ферми. Однако этот переход совершают лишь электроны, минимальная энергия которых меньше E_F на величину порядка kT, энергия же остальных электронов практически не изменяется. В первом приближении отношение числа возбудившихся валентных электронов $\Delta n'$ к общему их числу n' можно считать равным kT/E_F, а так как $E_F \approx 3 \div 10$ эВ и при комнатных температурах $kT = 0{,}03$ эВ, то отношение $\Delta n'/n'$ пренебрежимо мало. Каждый возбудившийся электрон увеличил свою энергию в среднем на kT, поэтому поглощенная электронами энергия $\Delta E_{эл} \approx \approx kT\,\Delta n' = kT\frac{kT}{E_F}n'$, а теплоемкость электронного газа с плотностью n определяется выражением

$$c_{V_{эл}} = \frac{1}{V}\frac{\Delta E_{эл}}{T} = \frac{k^2T}{E_F}n. \tag{7.40}$$

Более строгий расчет дает

$$c_{V_{эл}} = \frac{\pi^2}{2}\frac{k^2T}{E_F}n. \tag{7.41}$$

Для металлов первой группы Периодической системы Менделеева, имеющих один валентный электрон в атоме ($n = N_0$),

$$\frac{c_{V_{эл}}}{c_V} = \frac{\pi^2 k^2 T N_0}{2E_F 3N_0 k} = \frac{\pi^2 kT}{6E_F} \ll 1. \qquad (7.42)$$

Обнаружить электронную теплоемкость можно лишь при очень низких температурах, поскольку теплоемкость решетки, убывающая по закону T^3, становится при этом меньше электронной теплоемкости, убывающей пропорционально T.

Теплопроводность. Тепловая энергия в твердом теле может передаваться за счет движения фононов, свободных электронов и дырок, экситонов (см. § 8.4) или фотонов. Основную роль в передаче тепла играет движение фононов, причем физически этот процесс может быть объяснен следующим образом. Повышение температуры какого-либо участка тела связано с увеличением амплитуды колебаний атомов решетки относительно центров равновесия. За счет сил межатомных связей усиливается колебание соседних атомов, что эквивалентно распространению тепла. Подобный механизм является практически единственным для диэлектриков. У металлов значительный вклад в теплопроводность вносят свободные электроны, способные перемещаться по всему кристаллу. Наконец, при высоких температурах возможен фотонный механизм передачи тепла.

Коэффициент теплопроводности в кинетической теории газов определяется выражением

$$K = \frac{1}{3} c_V v_0 \Lambda, \qquad (7.43)$$

где c_V — теплоемкость; v_0 — средняя скорость частиц; Λ — средняя длина свободного пробега частиц.

Это же выражение, как показано Дебаем, можно использовать для нахождения коэффициента теплопроводности твердого тела, связанного с движением фононов, если принять соответственно, что c_V — теплоемкость решетки (зависящая от количества фононов); $v_0 = v_{зв}$ — скорость фононов (скорость звука); $\Lambda = \Lambda_ф$ — средняя длина свободного пробега фононов.

Определение $\Lambda_ф$ представляет сложную задачу. Приближенные теоретические расчеты и данные эксперимента показывают, что длина свободного пробега фононов падает от долей сантиметра при очень низких температурах до нескольких межатомных расстояний при температурах, близких к температуре плавления. При низких температурах $\Lambda_ф \sim e^{\Theta_D/2T}$, при высоких температурах $\Lambda_ф \sim 1/T$. Уменьшение $\Lambda_ф$ с повышением температуры связано с возрастанием числа сталкивающихся фононов, причем при $T > \Theta_D$ число фононов пропорционально T, поэтому $\Lambda_ф \sim 1/T$.

Помимо взаимного столкновения фононов существенную роль играет рассеяние фононов на дефектах кристаллической решетки. Очевидно, увеличение числа дефектов ограничивает величину $\Lambda_ф$, в частности при значительном понижении температуры она не возрастает беспредельно по закону $e^{\Theta_D/2T}$, а остается постоянной и

определяется лишь количеством и расположением дефектов. При малых размерах кристалла длина $\Lambda_ф$ ограничена его протяженностью, поэтому коэффициент теплопроводности таких кристаллов заметно зависит от их линейных размеров. Зависимость K от температуры представлена на рис. 7.12. Коэффициент теплопроводности определяется произведением $c_V\Lambda_ф$, и при высоких температурах, когда теплоемкость c_V постоянна, а средняя длина свободного пробега фононов $\Lambda_ф \sim 1/T$, коэффициент K обратно пропорционален температуре, в то время как при низких температурах, когда $c_V \sim T^3$, а $\Lambda_ф \approx \text{const}$, величина $K \sim T^3$.

Вклад электронов в теплопроводность металлов может превышать 90% от полной теплопроводности. Двигаясь по кристаллу, электроны в процессе столкновений обмениваются энергиями с фононами и дефектами решетки. Увеличение примесей и других дефектов уменьшает роль электронной составляющей теплопроводности. В полупроводниках, где концентрация свободных носителей заряда невелика, их влиянием на теплопроводность можно пренебречь (за исключением достаточно высоких температур, когда число свободных носителей заряда резко возрастает).

Коэффициент теплопроводности электронного газа в металле определяется формулой

$$K_{эл} = \frac{1}{3} c_{V эл} v_0 \Lambda_e, \qquad (7.44)$$

где $c_{V эл}$ — электронная теплоемкость; v_0 — средняя скорость электронов; Λ_e — средняя длина свободного пробега электронов.

Следует учесть, что в переносе тепла участвуют лишь электроны с энергиями, близкими к энергии Ферми E_F, поскольку именно они могут обмениваться энергией с решеткой. С повышением температуры Λ_e уменьшается, так как увеличиваются тепловые коле-

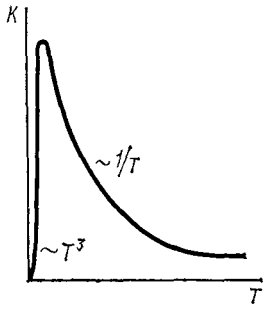


Рис. 7.12

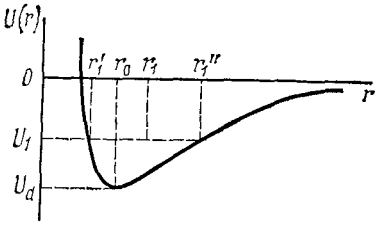


Рис. 7.13

бания решетки и число фононов, рассеивающих электроны ($\Lambda_e \sim 1/T$), но поскольку средняя энергия, переносимая каждым электроном при этом возрастает ($c_{V эл} \sim T$), в целом электронная составляющая теплопроводности почти не зависит от температуры в широких пределах.

При высоких температурах значительный вклад в теплопроводность вносит перенос энергии фотонами инфракрасного излучения. Этот механизм имеет важное значение для неметаллических твердых тел. Коэффициент теплопроводности за счет фотонов

$$K_{\text{ф}} = \frac{16}{3} n_1^2 \sigma_{\text{СБ}} T^3 \Lambda_{\text{фот}}, \tag{7.45}$$

где n_1 — показатель преломления; $\sigma_{\text{СБ}}$ — постоянная Стефана — Больцмана; $\Lambda_{\text{фот}}$ — длина свободного пробега фотонов.

Тепловое расширение. Причину увеличения объема кристалла при нагревании можно качественно объяснить с помощью графика зависимости энергии системы из двух соседних атомов решетки от расстояния между ними (рис. 7.13). При $T = 0$ расстояние между атомами равно r_0, а энергия системы минимальна (U_d). При $T > 0$ энергия системы возрастает до некоторого значения U_1, а атомы колеблются от минимального r_1' до максимального r_1'' расстояния между ними. Среднее расстояние между колеблющимися атомами r_1 в силу асимметрии кривой $U(r)$ больше r_0. Проводя аналогичные рассуждения для более высоких температур и, следовательно, бо́льших энергий, можно показать, что среднее расстояние между атомами в решетке непрерывно возрастает с повышением температуры. Из графика $U(r)$ также видно, что атомы совершают ангармонические колебания, их отклонения от равновесного положения при движении навстречу друг другу меньше отклонений в противоположную сторону ($r_1'' - r_0 > r_0 - r_1'$).

Как показывает расчет, среднее расстояние между атомами увеличивается пропорционально температуре, а следовательно, коэффициент линейного расширения не зависит от T. Это подтверждается опытом, однако при очень низких температурах коэффициент линейного расширения начинает заметно уменьшаться по закону, аналогичному закону изменения $c_V(T)$.

Сила взаимодействия двух атомов решетки F не пропорциональна изменению расстояния между атомами. Зависимость F от смещения атома относительно равновесного положения x может быть описана выражением

$$F = -\frac{dU}{dx} = -\gamma x + \delta x^2. \tag{7.46}$$

Здесь δ — коэффициент ангармоничности, не равный нулю в силу асимметрии кривой $U(x)$.

Отсюда потенциальная энергия взаимодействующих атомов решетки

$$U(x) = \frac{1}{2}\gamma x^2 - \frac{1}{3}\delta x^3. \tag{7.47}$$

Среднюю величину смещения $\langle x \rangle$ можно вычислить в предположении, что отклонение колеблющегося атома от равновесного поло-

жения подчиняется статистике Больцмана:

$$\langle x\rangle = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{U(x)}{kT}} dx}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(x)}{kT}} dx}. \qquad (7.48)$$

Подставив выражение $U(x)$ и разлагая $e^{-\frac{U(x)}{kT}}$ в ряд, получим $\langle x\rangle = \frac{\delta kT}{\gamma^2}$. Коэффициент линейного расширения $\alpha = \frac{\langle x\rangle}{r_0 T}$, где $r_0 = a$ — постоянная решетки. Следовательно, $\alpha = \frac{\delta k}{a\gamma^2}$, и, как видно из этого выражения, тепловое расширение определяется ангармоничностью колебаний. Более строгое квантовомеханическое рассмотрение требует замены в выражении для $\langle x\rangle$ средней классической энергии kT на среднюю энергию нормального колебания $\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}$. После такой замены окажется, что $\alpha \to 0$ при $T \to 0$ в полном соответствии с опытными данными.

§ 7.6. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Поляризация диэлектриков. Под действием внешнего электрического поля в атомах или молекулах кристалла происходит смещение электрических зарядов и как следствие этого — поляризация кристалла. Появление у тела электрического момента может быть вызвано различными физическими процессами. Внешнее поле смещает электронные оболочки относительно ядер, нарушая симметрию зарядов (*электронная поляризация*). В ионных кристаллах противоположное смещение разноименных ионов вызывает *ионную поляризацию*. Возможна, наконец, *ориентационная поляризация* — поворот вдоль поля электрических дипольных моментов, существующих у молекул с несимметричным расположением атомов (полярных молекул).

Электрические моменты отдельных атомов или молекул $\mathbf{d}_j$ складываются геометрически, создавая суммарный электрический момент тела. Для его описания вводят понятие вектора *поляризованности* или интенсивности поляризации, представляющей собой электрический момент единицы объема:

$$\mathbf{P} = \frac{\sum\limits_j \mathbf{d}_j}{V}. \qquad (7.49)$$

Электрическое поле внутри тела характеризуется вектором *электрической индукции* (электрического смещения) $\mathbf{D}$ и отличается от

внешнего поля $\bar{\mathscr{E}}$ за счет поля смещенных зарядов тела:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \bar{\mathscr{E}} + \mathbf{P}, \tag{7.50}$$

где $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — *электрическая постоянная.*

Это же выражение можно записать в виде

$$\mathbf{D} = (1 + \chi_r)\, \varepsilon_0 \bar{\mathscr{E}} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \bar{\mathscr{E}}, \tag{7.51}$$

если ввести обозначения: $\chi_r = \varepsilon_r - 1 = \dfrac{P}{\varepsilon_0 \mathscr{E}}$ — *относительная диэлектрическая восприимчивость*; ε_r — *относительная диэлектрическая проницаемость* (для вакуума $\chi_r = 0$ и $\varepsilon_r = 1$).

Предположение о том, что индукция пропорциональна напряженности внешнего поля, строго говоря, справедливо лишь для слабых электрических полей. В сильных полях зависимость D от $\mathscr{E}$ перестает быть линейной:

$$D = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathscr{E} + \alpha \mathscr{E}^2 + \beta \mathscr{E}^3 + \ldots \tag{7.52}$$

В этом выражении члены, содержащие высшие степени $\mathscr{E}$, приводят к различным нелинейным эффектам в поведении диэлектриков, которые используются, например, в квантовых приборах.

В кристаллах с выраженной анизотропией векторы $\mathbf{P}$ и $\bar{\mathscr{E}}$ могут не быть параллельными, и в этом случае χ_r и ε_r являются тензорными величинами.

В изотропных кристаллах диэлектрическая проницаемость связана с *поляризуемостью* уравнением Клаузиуса — Мосотти:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i N_i \left(\alpha_i + \frac{d_i^2}{3kT} \right). \tag{7.53}$$

Здесь N_i — число молекул одного типа в единице объема кристалла; α_i — поляризуемость молекул данного типа, т. е. отношение электрического момента молекулы к напряженности электрического поля, вызывающего его появление (сумма электронной и ионной поляризуемостей); d_i — собственный электрический момент полярной молекулы; $d_i^2/3kT$ — ориентационная поляризуемость.

Ориентационная поляризация существенно зависит от температуры тела, поскольку тепловое движение препятствует одинаковой ориентации всех электрических моментов. С ростом температуры поляризация уменьшается пропорционально $1/T$. В то же время температурное влияние на электронную и ионную поляризации незначительно, что позволяет выделить ориентационную составляющую поляризованности.

В переменных высокочастотных электрических полях начинает проявляться инерционность переориентации диполей, которые уже не успевают следовать за направлением внешнего поля. В результате χ_r (так же как и поляризуемость) становится комплексной величиной, мнимая часть которой отражает фазовый сдвиг между векторами $\bar{\mathscr{E}}$ и $\mathbf{P}$, а ее отношение к действительной части опреде-

ляет величину высокочастотных диэлектрических потерь. Заметное отставание изменения ориентационной поляризации начинается при частотах более 10^{10} Гц, для ионной и электронной поляризации этот предел составляет соответственно 10^{13} и 10^{15} Гц. При частотах выше 10^{15} Гц поляризованность стремится к нулю и поле в кристалле не отличается от внешнего поля. На рис. 7.14 представлена схематическая зависимость действительной части поляризуемости α от частоты изменения внешнего поля. Диапазоны *I*, *II* и *III* определяют соответственно радио-, инфракрасные и ультрафиолетовые частоты.

Пьезоэлектрики. В отсутствие внешнего электрического поля суммарный электрический момент кристалла равен нулю. Существуют, однако, вещества, называемые *пьезоэлектриками*, с особой симметрией расположения ионов в решетке, которая нарушается при механической деформации тела. Это приводит к появлению электрической поляризации, по величине которой можно судить о приложенной деформирующей силе. При не очень больших деформациях поляризованность пропорциональна приложенной силе и изменяет знак при изменении направления деформации. Указанное явление называется *пьезоэлектрическим эффектом*.

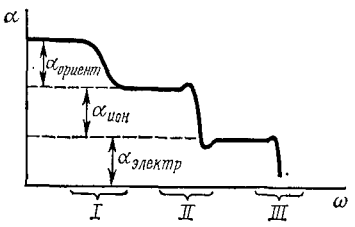


Рис. 7.14

У большинства диэлектриков наблюдается в той или иной степени явление *электрострикции*, заключающееся в изменении размеров тела в случае приложения внешнего электрического поля, которое взаимодействует с диполями молекул или ионов и создает деформирующие силы. Относительное изменение размеров $\Delta l/l$ невелико и пропорционально квадрату напряженности электрического поля. Однако у пьезоэлектриков деформация ярко выражена (*обратный пьезоэлектрический эффект*), причем $\Delta l/l \sim \mathscr{E}$, и при изменении направления поля растяжение кристалла переходит в сжатие, в чем и проявляется отличие обратного пьезоэлектрического эффекта от электрострикции.

Из типичных пьезоэлектриков можно назвать сегнетову соль, фосфат аммония, α-кварц. Несмотря на сравнительно малые изменения размеров под действием электрического поля (у кварца $\Delta l/l = 2{,}25 \cdot 10^{-8}$ при $\mathscr{E} = 10^4$ В/м), пьезоэлектрические кристаллы нашли широкое применение в качестве электромеханических преобразователей (стабилизаторов, фильтров, звукоснимателей, излучателей и приемников ультразвуковых колебаний и т. д.).

Если деформация решетки вызвана изменением температуры, то явление возникновения поляризации называется *пироэлектрическим эффектом*. Наиболее известные пироэлектрики — турмалин и сегнетова соль.

Сегнетоэлектрики. *Сегнетоэлектриками* называют вещества, обладающие самопроизвольно поляризованными областями в отсутствие

внешнего поля. Соседние диполи в кристалле сегнетоэлектрика, взаимодействуя между собой, стремятся ориентироваться параллельно друг другу, образуя не равный нулю суммарный электрический момент.

Рассмотрение энергетических зависимостей в сегнетоэлектриках показывает, что при их кристаллизации энергетически выгодно такое смещение подрешетки ионов одного знака относительно ионов другого знака, при котором центр суммарного положительного заряда в макроскопической области кристалла не совпадает с центром суммарного отрицательного заряда (смещение порядка 0,01 нм), что приводит к появлению значительной поляризации.

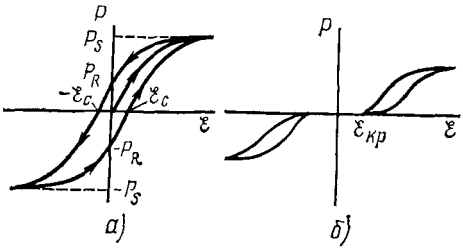


Рис. 7.15

Относительная диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков значительно выше, чем у других веществ (у титаната бария она составляет несколько тысяч), и зависит от напряженности внешнего электрического поля, вызывающего переориентацию диполей. Поэтому у сегнетоэлектриков интенсивность поляризации P не пропорциональна напряженности поля $\mathscr{E}$. Зависимость $P(\mathscr{E})$ носит характер петли гистерезиса (рис. 7.15, *а*). С ростом напряженности поля достигается насыщение $P = P_s$. При уменьшении $\mathscr{E}$ до нуля величина P не обращается в нуль (P_R — *остаточная поляризованность*). Только при изменении направления поля и достижении им определенного значения $\mathscr{E}_c$, называемого *коэрцитивной силой*, поляризованность исчезает. Дальнейший ход зависимости $P(\mathscr{E})$ очевиден из рисунка. Величины $\mathscr{E}_c$ и P_R определяются природой материала.

В отсутствие электрического поля интенсивность поляризации значительно меньше суммы электрических моментов диполей всех атомов единицы объема. Причина заключается в доме́нной структуре сегнетоэлектриков, которые состоят из отдельных областей — *доменов*, причем направления векторов поляризации соседних доменов не совпадают (энергетически наиболее выгодна противоположная направленность векторов поляризации соседних доменов). Толщина стенок между сегнетоэлектрическими доменами порядка одного-двух межатомных расстояний, ширина домена порядка 10^{-6} м. Сумма векторов поляризации доменов, а следовательно, и поляризованность всего кристалла равны нулю. С приложением внешнего электрического поля происходит смещение границ доменов и увеличение объема тех из них, у которых вектор поляризации направлен вдоль вектора $\vec{\mathscr{E}}$ за счет объема доменов с противоположной направленностью вектора поляризации. В целом это приводит к увеличению поляризации образца вдоль направления электрического поля. При полях напряженностью примерно 10^4 В/м все электрические моменты

ориентируются вдоль вектора $\vec{\mathscr{E}}$ и на гистерезисной кривой наблюдается насыщение.

Доменную структуру сегнетоэлектриков можно исследовать оптическим методом в поляризованном свете. Каждый домен имеет свой показатель преломления и отличается по прозрачности и коэффициенту отражения. Возможны и другие методы наблюдения, например, осаждение на поверхность диэлектрика электрически заряженных порошков, концентрирующихся вдоль границ доменов.

С повышением температуры возрастает хаотическое тепловое движение атомов решетки, упорядоченность диполей нарушается и при $T > T_C$, где T_C — точка Кюри, самопроизвольная поляризация спадает по закону Кюри — Вейсса $\chi_r = \frac{C}{T - T_C}$ (C — постоянная).

Примерами сегнетоэлектриков могут служить титанат бария ($T_C = 393$ К) сегнетова соль ($T_C = 255 \div 297$ К), ниобат калия ($T_C = 708$ К), фосфат калия ($T_C = 123$ К). Как правило, сегнетоэлектрики используют в виде керамики, образованной из порошков солей или окислов прессованием и обжигом при температуре 1600—1800 К. Преимуществами керамики являются легкость изготовления, прочность, стабильность, возможность получения сложных конфигураций. В последнее время обнаружены и усиленно изучаются сегнетоэлектрические свойства у некоторых смектических жидких кристаллов.

Сегнетоэлектрики находят широкое применение при изготовлении малогабаритных конденсаторов, в качестве нелинейных элементов радиотехнических устройств, в технике ультразвука. Во внешнем электрическом поле изменяются преломляющие свойства сегнетоэлектрических кристаллов (компоненты тензора показателя преломления); это явление используют для управления световыми пучками (оптические затворы, модуляторы и умножители частоты лазерного излучения и т. д.).

У некоторых сегнетоэлектриков и пироэлектриков можно наблюдать явление фоторефракции под действием интенсивных пучков света (лучей лазера). В тех точках, на которые попадает луч, изменяется показатель преломления, и это изменение сохраняется длительное время после облучения. Очевидно, это связано с образованием под действием облучения свободных электронов, которые задерживаются вблизи дефектов кристалла и создают локальные электрические поля, а следовательно, и локальные изменения показателя преломления. На этом явлении могут основываться оптические запоминающие устройства.

Кристаллическая решетка ряда диэлектриков (например, цирконата свинца $PbZrO_3$) может быть представлена в виде вдвинутых друг в друга подрешеток из разноименных ионов, причем дипольные моменты подрешеток противоположно ориентированы и взаимно компенсируются, так что самопроизвольной поляризации всего объема не наблюдается. Такие диэлектрики называют *антисегнетоэлектриками*. При напряженности внешнего поля выше некоторого критического значения $\mathscr{E}_{кр}$ у антисегнетоэлектриков начинается

переориентация дипольных моментов и они постепенно переходят в сегнетоэлектрическое состояние с гистерезисной зависимостью P от $\mathscr{E}$ (рис. 7.15, *б*).

Следует особо отметить большую роль в изучении сегнетоэлектричества советских ученых И. В. Курчатова, Б. М. Вула, В. Л. Гинзбурга и других.

Электреты. От сегнетоэлектриков следует отличать *электреты* — постоянно поляризованные диэлектрики, способные длительно сохранять наэлектризованное состояние и создавать электрическое поле в окружающей среде (электрические аналоги постоянных магнитов). Электреты изготовляют из расплавов различных органических и неорганических диэлектриков путем охлаждения в сильном электрическом поле. Они могут оставаться поляризованными длительное время — от нескольких часов до нескольких лет, однако у некоторых веществ со временем может измениться направление поляризации на противоположное. Величина возникающего в электрете заряда и скорость его изменения существенно зависят от атмосферного давления, влажности, температуры, а также внешнего облучения. Имеют значение и размеры образцов.

Если разрезать электрет на куски, то каждая часть сохранит поляризованное состояние, что свидетельствует об объемном характере поляризации. Очевидно, электреты содержат постоянно поляризованные молекулы, которые при высокой температуре ориентируются вдоль сильного электрического поля. При охлаждении подвижность молекул резко ограничивается, и диполи как бы «вмерзают» в объем образца, сохраняя определенную упорядоченность ориентации. Внутренняя поляризация может быть связана также с процессом «вмерзания» ионов, сместившихся в электрическом поле, либо со смещением зарядов, захваченных дефектами кристаллической решетки.

Поляризация электрета вызывает появление поверхностных зарядов, знак которых либо совпадает с полярностью напряжения, приложенного до охлаждения (*гомозаряды*), либо противоположен ей (*гетерозаряды*). Как правило, гетерозаряды образуются при полях напряженностью $\mathscr{E} < 10^6$ В/м и со временем переходят в гомозаряды или исчезают. Это связано, по-видимому, с движением внутри диэлектрика свободных зарядов, инжектированных из электродов или межэлектродных промежутков и своим полем экранирующих поле остаточной поляризации. Если при формировании электрета напряженность поля превышала 10^6 В/м, то образуются гомозаряды, впоследствии не изменяющие знака.

Разновидностью электретов являются *фотоэлектреты*, получаемые облучением ряда фотопроводящих веществ (таких, как сера или сульфид цинка) светом в сильном электрическом поле без нагревания. Кванты света сообщают дополнительную энергию электронам, которые становятся способными оторваться от атомов и сместиться в электрическом поле. Сместившиеся электроны захватываются дефектами решетки и служат причиной остаточной поляризации. У фотоэлектретов появляются только гетерозаряды. Второй

разновидностью электретов являются *электроэлектреты* (титанат кальция и др.), для образования которых достаточно лишь сильного электрического поля.

Первые электреты изготовляли из воска и канифоли. Для производства современных электретов применяют полимеры и керамические диэлектрики. Следует все же отметить, что физическая природа остаточной поляризации электретов до конца не выяснена.

Способность электретов создавать в окружающем пространстве электрическое поле определила широкие возможности их использования в маломощных автономных источниках питания, где электрический ток возникает за счет перемещения металлических электродов в поле электрета, либо за счет деполяризации электрета при повышении температуры, в микрофонах, вибродатчиках, фильтрах газов, дозиметрах радиации, электростатических измерительных приборах, генераторах высокого напряжения, звукоснимателях, а также в электрофотографии.

§ 7.7. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Магнитные свойства твердых тел определяются взаимодействием магнитных моментов атомов решетки друг с другом и с внешним магнитным полем. Каждый атом обладает магнитным моментом μ_a, равным геометрической сумме орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов, а также магнитного момента ядра. При этом как магнитный момент μ_a, так и его проекция на направление магнитного поля $\mu_{a\mathscr{H}}$ являются квантованными величинами:

$$\mu_a = g\mu_B \sqrt{J_a(J_a+1)}\,,$$
$$\mu_{a\mathscr{H}} = g\mu_B M_a, \qquad (7.54)$$

где g — множитель Ланде; μ_B — магнетон Бора; J_a — внутреннее квантовое число; M_a — магнитное квантовое число, принимающее целочисленные значения от $-J_a$ до J_a.

Проекция магнитного момента атома на направление магнитного поля может иметь $(2J_a+1)$ различных значений.

В зависимости от ориентации орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов величина μ_a может либо равняться нулю, либо быть отличной от нуля, что существенно сказывается на магнитных свойствах веществ. Магнитный момент ядра в 10^3 раз меньше магнитных моментов электронов, и при рассмотрении большинства вопросов теории магнетизма им пренебрегают.

Под действием внешнего поля $\overline{\mathscr{H}}$ тело намагничивается и приобретает магнитный момент, равный сумме проекций на направление $\overline{\mathscr{H}}$ магнитных моментов атомов. Суммарный магнитный момент тела на единицу объема называется интенсивностью намагничивания или *намагниченностью* $\mathbf{M}_m$ и в изотропных телах представляет собой вектор, параллельный или антипараллельный вектору $\overline{\mathscr{H}}$. Намагниченность выражает интенсивность магнитного поля, созда-

ваемого магнитными моментами атомов, и складываясь векторно с индукцией внешнего поля $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathcal{H}$, где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — *магнитная постоянная*, определяет индукцию поля внутри тела **B**:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mu_0 \mathbf{M}_m. \tag{7.55}$$

Для изотропных тел векторную сумму можно заменить алгебраической:

$$B = B_0 + \mu_0 M_m. \tag{7.56}$$

Выражение (7.56) можно преобразовать к виду

$$B = \mu_0 \mathcal{H} + \mu_0 \chi_m \mathcal{H} = (1 + \chi_m) \mu_0 \mathcal{H} = (1 + \chi_m) B_0 = \mu_r B_0, \tag{7.57}$$

если ввести обозначения: $\chi_m = M_m / \mathcal{H}$ — *относительная магнитная восприимчивость*; $\mu_r = B/B_0$ — *относительная магнитная проницаемость*. Из (7.57) следует, что $\chi_m = \mu_r - 1$.

Магнитная восприимчивость χ_m устанавливает связь между внешним магнитным полем и магнитным полем атомов тела. Знак и величина χ_m указывают на характер магнитных свойств вещества. В соответствии с этим можно выделить три основных типа тел — *диамагнетики* ($\chi_m \approx -10^{-6} \div -10^{-7}$), *парамагнетики* ($\chi_m \approx 10^{-6} \div 10^{-7}$) и *ферромагнетики* ($\chi_m \approx 10^2 \div 10^3$).

Диамагнетики. *Диамагнетики* обладают малой и отрицательной магнитной восприимчивостью, не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля и температуры. Векторы $\mathbf{M}_m$ и $\mathbf{B}_0$ антипараллельны, т. е. тело намагничивается в направлении, противоположном направлению внешнего поля. Появление диамагнитных свойств можно было бы предположить уже на основании закона Ленца, по которому изменяющееся магнитное поле наводит в электрическом контуре ток, создающий в свою очередь магнитное поле, направленное навстречу индуцирующему полю. Таким образом, следует предположить, что диамагнетизм присущ всем веществам. Это подтверждается экспериментально, однако в тех случаях, когда диамагнитные свойства перекрываются более «сильными» эффектами (пара- или ферромагнетизмом), диамагнетизмом тела можно пренебречь. В чистом виде диамагнетизм можно наблюдать в веществах, у которых атомы в отсутствие внешнего поля обладают равным нулю магнитным моментом. К диамагнетикам относятся благородные газы, большинство органических соединений и некоторые металлы (Pb, Zn, Cu, Ag и др.).

Причина появления диамагнитных свойств может быть рассмотрена на основе классической модели атома. Квантовомеханический анализ приводит к аналогичным результатам.

Частота вращения электрона вокруг ядра в отсутствие внешнего поля определяется из равенства центробежной силы и силы кулоновского притяжения:

$$\frac{m_e v_0^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r r^2}, \tag{7.58}$$

где v_0 — скорость электрона; r — радиус круговой боровской орбиты.

Угловую частоту вращения можно найти из (7.58) подстановкой $v_0 = \omega_0 r$:

$$\omega_0 = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{e^2}{m_e r^3} \right)^{1/2}. \tag{7.59}$$

С приложением внешнего магнитного поля, перпендикулярного плоскости орбиты, на электрон начинает действовать сила Лоренца $\mathbf{F}_Л = e[\mathbf{v}\mathbf{B}_0]$, направленная вдоль радиуса к центру или от центра орбиты в зависимости от направления вектора $\mathbf{B}_0$. Теперь равенство действующих на электрон сил запишется в виде

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{e^2}{r^2} \pm evB_0, \tag{7.60}$$

а новую частоту вращения $\omega = v/r$ можно найти из выражения

$$\omega^2 = \omega_0^2 \pm \frac{eB_0\omega}{m_e}. \tag{7.61}$$

Отсюда, разлагая $\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0)$ и учитывая, что $\omega + \omega_0 \approx 2\omega$, получим

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{eB_0}{2m_e} = \omega_0 \pm \omega_L, \tag{7.62}$$

где $\omega_L = eB_0/2m_e$ — ларморова частота.

Знаки плюс или минус зависят от направления вектора $\mathbf{B}_0$. Из (7.62) следует, что все электроны, независимо от направления их вращения, изменяют в магнитном поле частоту вращения на величину ω_L, а следовательно, изменяется их орбитальный магнитный момент, причем направление добавочного момента, связанного с изменением частоты, противоположно направлению вектора $\mathbf{B}_0$.

Если магнитное поле не перпендикулярно плоскости орбиты, то последняя начинает прецессировать вокруг направления $\mathcal{H}$, т. е. совершать движения, аналогичные движению обода волчка. Нормаль к плоскости орбиты будет описывать коническую поверхность вокруг $\mathcal{H}$, двигаясь с ларморовой частотой ω_L.

Как показывает расчет, добавочный магнитный момент, создаваемый за счет прецессии орбиты электрона,

$$\Delta\mu_i = -\frac{e^2\overline{r_i^2}}{6m_e} B_0, \tag{7.63}$$

где $\overline{r_i^2}$ — средний квадрат расстояния электрона от ядра.

Если атом содержит z электронов, причем r_i — расстояние i-го электрона от ядра, то добавочный магнитный момент атома

$$\Delta\mu_a = -\frac{e^2 B_0}{6m_e} \sum_{i=1}^{z} \overline{r_i^2} = -\frac{e^2\mu_0 \mathcal{H} z\overline{\rho^2}}{6m_e}, \tag{7.64}$$

где $\overline{\rho^2} = \frac{\sum_{i=1}^{z} \overline{r_i^2}}{z}$ — средний квадрат расстояния электронов от ядра.

При концентрации атомов в веществе N_0 магнитная восприимчивость

$$\chi_m = \frac{M_m}{\mathscr{H}} = \frac{\Delta\mu_a N_0}{\mathscr{H}} = -\frac{\mu_0 e^2 z N_0 \overline{\rho^2}}{6m_e}. \qquad (7.65)$$

Формула (7.65) справедлива лишь для невозбужденных атомов и сферически симметричных волновых функций электронов. В остальных случаях в нее вносится небольшая поправка на асимметрию электронных орбит. Из этой формулы видно, что магнитная восприимчивость отрицательна и не зависит от напряженности поля и температуры. Вектор намагниченности антипараллелен вектору магнитного поля.

Валентные электроны, слабо связанные с атомами и способные двигаться по всему телу, влияют на его диамагнитные свойства. Внешнее магнитное поле искривляет траектории свободных электронов, превращая их в замкнутые. Это, в свою очередь, приводит к появлению магнитных моментов, направленных навстречу полю, и к так называемому *диамагнетизму свободных электронов*. Магнитная восприимчивость, связанная с движением свободных электронов,

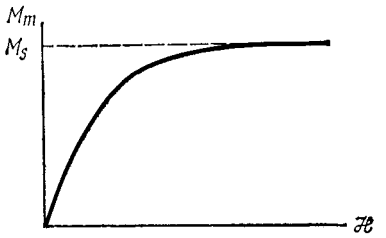


Рис. 7.16

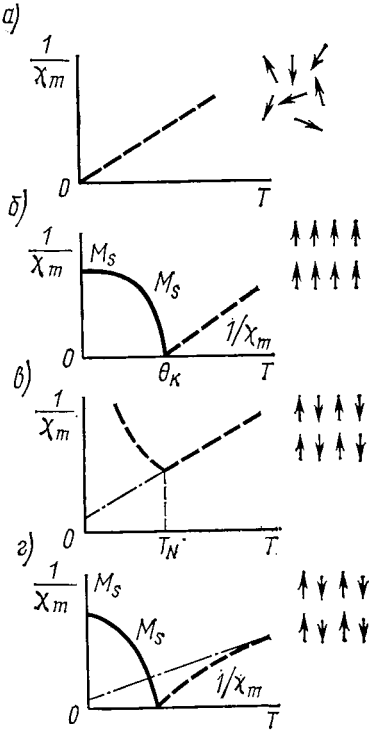


Рис. 7.17

$$\chi_{md}^{эл} = -\frac{n\mu_0\mu_B^2}{2E_F}, \qquad (7.66)$$

где n—концентрация свободных электронов; E_F—максимальная энергия электронов (энергия Ферми).

Парамагнетики. *Парамагнетики* обладают сравнительно небольшой и положительной величиной χ_m и намагничиваются в направлении внешнего магнитного поля. С увеличением напряженности поля $\mathscr{H}$ намагниченность парамагнетика M_m возрастает линейно, однако при больших значениях $\mathscr{H}$ она достигает насыщения M_s

(рис. 7.16), причем с повышением температуры напряженность поля, необходимая для достижения насыщения, растет, а магнитная восприимчивость падает по закону Кюри $\chi_m = C_1/T$, где C_1 — константа, зависящая от типа парамагнетика (на рис. 7.17, *а* стрелками обозначены направления магнитных моментов атомов).

Парамагнитными свойствами обладают вещества, у которых магнитные моменты атомов отличны от нуля даже в отсутствие поля, причем связь между магнитными моментами соседних атомов сравнительно невелика. К ним относятся вещества, содержащие атомы или молекулы с нечетным числом электронов, либо ионы с частично заполненными внутренними оболочками. Внешнее магнитное поле стремится одинаково ориентировать все магнитные моменты, однако хаотическое тепловое движение препятствует этому. В конечном итоге устанавливается динамическое равновесие между указанными процессами, определяющее интенсивность намагничивания. Для расчета намагниченности M_m необходимо просуммировать проекции магнитных моментов всех атомов на направление $\overline{\mathcal{H}}$. При этом следует учитывать дискретность возможных значений $\mu_{a\mathcal{H}}$ в соответствии с выражением (7.54).

Энергия взаимодействия магнитного момента атома с полем равна $U = -\mu_{a\mathcal{H}} B_0$. Распределение магнитных моментов по различным направлениям относительно направления $\overline{\mathcal{H}}$ определяется законом Больцмана:

$$w = C \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = C \exp\left(\frac{\mu_{a\mathcal{H}} B_0}{kT}\right). \tag{7.67}$$

Здесь w — вероятность ориентации магнитного момента атома таким образом, чтобы его проекция на направление $\overline{\mathcal{H}}$ равнялось $\mu_{a\mathcal{H}}$.

Среднюю величину проекции магнитного момента вычисляют по правилам статистики:

$$\langle \mu_{a\mathcal{H}} \rangle = \frac{\sum \mu_{a\mathcal{H}} \exp\left(\frac{\mu_{a\mathcal{H}} B_0}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{\mu_{a\mathcal{H}} B_0}{kT}\right)}. \tag{7.68}$$

Суммирование ведут здесь по всем возможным $(2J_a + 1)$ значениям $\mu_{a\mathcal{H}}$. Расчет по формуле (7.68) дает следующий результат:

$$\langle \mu_{a\mathcal{H}} \rangle = g J_a \mu_B B_{J_a}(\beta), \tag{7.69}$$

где $\beta = \frac{g J_a \mu_B B_0}{kT}$; $B_{J_a}(\beta) = \frac{2J_a+1}{2J_a} \operatorname{cth} \frac{2J_a+1}{2J_a}\beta - \frac{1}{2J_a} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2J_a}$ — функция Бриллюэна.

Обозначив, как и ранее, через N_0 концентрацию атомов вещества, получим

$$\chi_m = \frac{M_m}{\mathcal{H}} = \frac{N_0 \langle \mu_{a\mathcal{H}} \rangle}{\mathcal{H}} = \frac{g J_a \mu_B}{\mathcal{H}} N_0 B_{J_a}(\beta). \tag{7.70}$$

График зависимости (7.70) хорошо совпадает с экспериментальными данными (см. рис. 7.16). Насыщение при больших значениях $\mathscr{H}$ свидетельствует о преобладании сил взаимодействия магнитных моментов с полем над силами теплового разупорядочивающего действия и об ориентации всех магнитных моментов вдоль поля.

Свободные электроны также вносят свой вклад в парамагнитные свойства вещества. Это явление, называемое *парамагнетизмом свободных электронов* или *парамагнетизмом Паули*, обусловлено взаимодействием спиновых магнитных моментов электронов с магнитным полем. Спиновые моменты могут ориентироваться либо вдоль вектора $\vec{\mathscr{H}}$, либо навстречу ему, причем первое направление является энергетически более выгодным и, следовательно, более предпочтительным.

Если в отсутствие поля ориентация спиновых моментов хаотична и суммарный магнитный момент равен нулю, то в магнитном поле спиновые моменты большинства электронов направлены вдоль поля, в результате чего суммарный магнитный момент свободных электронов становится отличным от нуля. Парамагнитная восприимчивость свободных электронов положительна и равна

$$\chi_{mp}^{\text{эл}} = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2E_F}, \qquad (7.71)$$

т. е. втрое превышает диамагнитную восприимчивость $\chi_{md}^{\text{эл}}$ по абсолютной величине и не зависит от температуры. Особенно сильно заметен парамагнетизм свободных электронов у щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов, а также у Sc, Ti, V. В полупроводниковых веществах число свободных электронов возрастает при нагревании, поэтому в таких кристаллах $\chi_{md}^{\text{эл}}$ и $\chi_{mp}^{\text{эл}}$ являются функциями температуры.

Поскольку на разупорядочивание магнитных моментов затрачивается тепловая энергия, парамагнитные соли могут быть использованы для получения низких температур, близких к температуре абсолютного нуля. Для этого соли охлаждают в криостате с жидким гелием при наличии магнитного поля, а затем медленно размагничивают, так что силы, ориентирующие магнитные моменты, исчезают. Начинается разупорядочивание магнитных моментов за счет отбора тепловой энергии. В результате возможно понижение температуры вещества примерно до 0,001 К.

Ферромагнетики. *Ферромагнетики* представляют собой особую группу веществ с большой положительной величиной магнитной восприимчивости, зависящей не только от напряженности, поля, но и от «предыстории», т. е. от предварительного намагничивания вещества.

С повышением напряженности внешнего магнитного поля намагниченность ферромагнетика быстро возрастает, однако при больших значениях $\mathscr{H}$ она достигает насыщения (рис. 7.18), причем на наиболее крутом участке характеристики увеличение намагниченности происходит не плавно, а мелкими скачками (эффект Баркгаузена).

Процесс намагничивания сопровождается явлением *гистерезиса* (рис. 7.19). С ростом напряженности внешнего поля индукция возрастает по кривой *1—2* и в точке *2* достигает насыщения. Однако при уменьшении $\mathcal{H}$ индукция изменяется уже по кривой *2—3—4—5* и при $\mathcal{H}=0$ ферромагнетик не размагничивается полностью. Величина $B_{ост}$ называется остаточным магнетизмом. Полное размагничивание ферромагнетика происходит только при $\mathcal{H}=-\mathcal{H}_c$ ($\mathcal{H}_c$ — *коэрцитивная сила*), а затем начинается перемагничивание в противоположном направлении, вплоть до насыщения в точке *5*. При

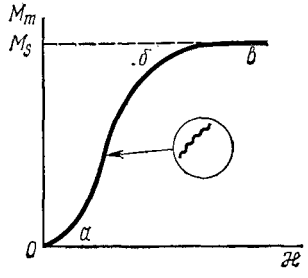


Рис. 7.18

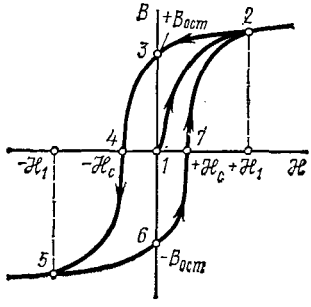


Рис. 7.19

изменении напряженности от $-\mathcal{H}_1$ до $+\mathcal{H}_1$ гистерезисная кривая замыкается по линии *5—6—7—2*. Площадь петли гистерезиса пропорциональна запасенной магнитной энергии, которая при перемагничивании переходит в тепло. По величине коэрцитивной силы ферромагнетики подразделяют на *мягкие*—с малой коэрцитивной силой и *жесткие*, или высококоэрцитивные,— с широкой петлей гистерезиса и большой коэрцитивной силой. Магнитомягкие материалы, у которых величина $\mathcal{H}_c$ может быть сделана не более 0,1 А/м, используют для статоров и роторов электромашин и магнитопроводов электромагнитных устройств. У магнитожестких материалов, применяемых для постоянных магнитов, коэрцитивная сила может быть повышена до 10^6 А/м.

С ростом температуры намагниченность ферромагнетика уменьшается, и при определенной температуре $\Theta_К$, называемой *ферромагнитной точкой Кюри*, он превращается в парамагнетик с линейной зависимостью χ_m от $1/T$ (закон Кюри—Вейсса, рис. 7.17, *б*);

$$\chi_m=\frac{C_1}{T-\Theta}, \qquad (7.72)$$

где C_1—постоянная Кюри; Θ—парамагнитная температура Кюри ($\Theta>\Theta_К$).

Для всех ферромагнетиков характерна идентичная зависимость отношения $\frac{M_s(T)}{M_s(T=0)}$ от $\frac{T}{\Theta_К}$ (рис. 7.20), где $M_s(T)$—намагниченность

насыщения при температуре T. Величина $\Theta_К$ равна 1043 К для Fe, 1403 К для Co и 631 К для Ni.

Анизотропия кристаллической структуры сказывается и на ферромагнитных свойствах тела. Вдоль определенных кристаллографических направлений, называемых *направлениями легкого намагничивания*, насыщение намагниченности достигается при меньших значениях $\mathcal{H}$, чем вдоль *направлений трудного намагничивания*, и при этом затрачивается меньшая энергия.

Намагничивание ферромагнетиков вызывает изменение их размеров (*магнитострикция*). Наблюдается и обратное явление: при механическом сжатии образца в том же направлении, в котором он укорачивался в магнитном поле, облегчается процесс намагничивания, тогда как растяжение приводит к противоположному результату (*магнитоупругий эффект*).

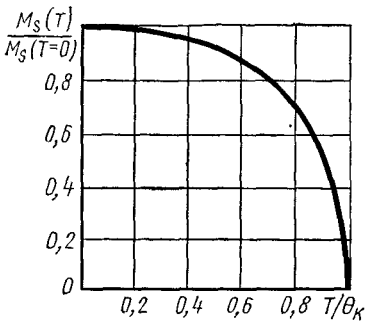


Рис. 7.20

Намагниченность ферромагнетика зависит от температуры, и в некоторых веществах с заметно выраженной магнитострикцией коэффициент линейного расширения может быть близким к нулю, поскольку обычное тепловое расширение компенсируется уменьшением размеров при изменении намагниченности с ростом температуры. На этом принципе создан ряд сплавов с малым коэффициентом линейного расширения (в частности, инвар).

Антиферромагнетики. Ферримагнетики. Ряд веществ имеет несколько отличные от ферромагнетиков свойства, хотя и обладает большими значениями магнитной восприимчивости. К ним относятся *антиферромагнетики* и *ферримагнетики*.

У антиферромагнетиков не возникает самопроизвольной намагниченности, и при $T=0$ К значение χ_m также равно нулю. Однако с повышением температуры магнитная восприимчивость возрастает и достигает максимума при $T=T_N$, где T_N — *точка Нееля*. При $T>T_N$ антиферромагнетик теряет свои свойства и превращается в парамагнетик с линейной зависимостью $1/\chi_m$ от T (см. рис. 7.17, *в*).

В ферримагнетиках возможно появление спонтанного намагничивания, и поведение их за исключением некоторых особенностей (например, меньшей намагниченности насыщения и сложной зависимости M_m от T) аналогично поведению ферромагнетиков (см. рис. 7.17, *г*). К ферримагнетикам относятся, в частности, *ферриты* — вещества типа $MeO \cdot Fe_2O_3$, где Me — двухвалентный металл. Ферриты нашли широкое применение в технике, поскольку, обладая хорошими магнитными свойствами, они в то же время имеют большое электрическое сопротивление (до 10^7 Ом·м) и могут использоваться в технике СВЧ ввиду малых потерь на вихревые токи. Ферриты широко применяют также при изготовлении постоянных магнитов и в ячейках памяти ЭВМ. Изготовленные из порошков вы-

сокотемпературным спеканием ферриты типа $MnO \cdot Mg \cdot Fe_2O_3$ имеют прямоугольную петлю гистерезиса и обладают большим остаточным магнетизмом.

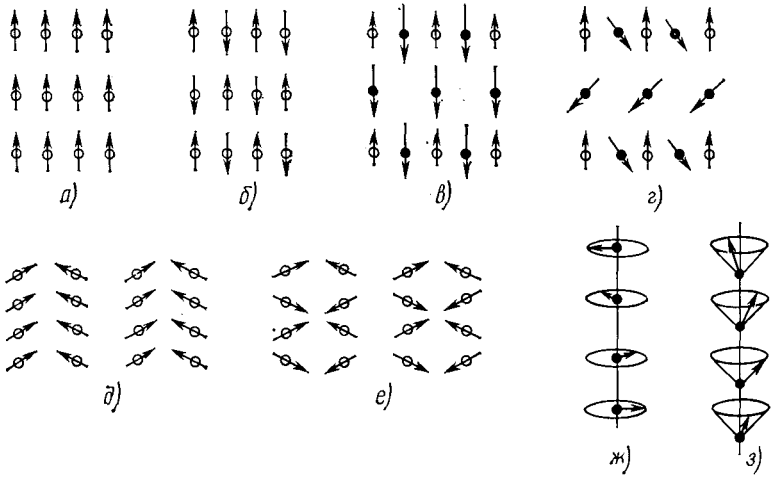


Рис. 7.21

Природа магнитных свойств ферромагнетиков. Причина ферромагнитных свойств заключена в наличии значительных сил взаимодействия между магнитными моментами атомов в некоторых кристаллических решетках. Это обусловливает взаимную ориентацию моментов, которые стремятся повернуться параллельно или антипараллельно друг другу. Параллельная ориентация магнитных моментов вызывает появление ферромагнетизма, антипараллельная ориентация свойственна антиферромагнетикам (если магнитные моменты равны друг другу) или ферримагнетикам (если соседние антипараллельные моменты различны по величине).

Возможны и промежуточные типы ориентации соседних магнитных моментов, однако, хотя коллинеарность и не соблюдается, упорядоченность моментов распространяется на значительное количество атомов. На рис. 7.21 показаны основные типы магнитоупорядоченных структур: *а*—простая ферромагнитная; *б*—простая антиферромагнитная; *в*—ферримагнитная; *г*—треугольная; *д*—слабоферромагнитная; *е*—слабоколлинеарная антиферромагнитная; *ж*—простая винтовая; *з*—ферромагнитная винтовая. Детальное исследование показало спиновую природу магнитных моментов, вызывающих ферромагнетизм.

Ферромагнетиками являются металлы с недостроенными и несколько перекрывающимися внутренними электронными оболочками атомов. Такому условию удовлетворяет сравнительно небольшое число веществ. При перекрытии электронных оболочек между ними возникают силы обменного взаимодействия, аналогичные силам, определяющим ковалентную связь. Из формул, приведенных в § 7.2,

видно, что при отрицательном обменном интеграле энергетически выгодна антипараллельная, а при положительном — параллельная ориентация спинов. Знак обменного интеграла определяется структурой кристаллической решетки. Как правило, он положителен при больших межатомных расстояниях, что приводит к параллельности спинов и ферромагнитным свойствам.

Однако в отсутствие внешнего магнитного поля суммарный магнитный момент ферромагнетика оказывается значительно меньше суммы магнитных моментов атомов. Это привело к предположению о том, что ферромагнетики состоят из областей (доменов), в пределах которых магнитные моменты параллельны друг другу, однако магнитные моменты соседних доменов отличаются по направлению (рис. 7.22), так что в целом намагниченность кристалла может быть равна нулю.

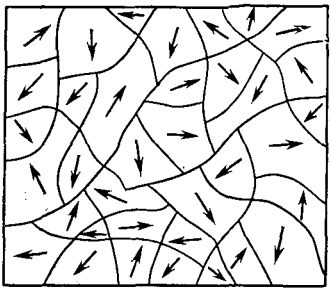


Рис. 7.22

Магнитная энергия, запасенная в кристалле, пропорциональна его объему, следовательно, с энергетической точки зрения выгодно дробление кристалла на отдельные области (рис. 7.23, *а*—*в*), причем магнитные моменты соседних областей должны быть антипараллельны, иначе магнитные линии вне доменов будут замыкаться по более длинному пути. Однако процесс дробления не может продолжаться беспредельно, так как при малых размерах доменов начинают играть большую роль силы обменного взаимодействия, действующие вдоль поверхности соприкасающихся областей и стремящиеся к параллельной ориентации спинов. Энергия обменного взаимодействия пропорциональна поверхности домена. В конце концов устанавливается равновесие сил, соответствующее минимуму энергии и определяющее устойчивый размер домена (порядка 10^{-4}—10^{-7} м).

Экспериментальное изучение доменной структуры ферромагнетиков осуществляется методом порошковых фигур. Каплю коллоидной суспензии из тонко измельченного ферромагнитного порошка (частицы размером 10^{-8}—10^{-7} м) наносят на полированную поверхность ферромагнетика. В области границ доменов магнитные моменты нескомпенсированы и появляются сильные локальные поля, собирающие порошок вдоль границы. Дальнейшие наблюдения ведут с помощью микроскопа или микрофотографий. Существуют также методы наблюдения доменной структуры, основанные на облучении ферромагнетика поляризованным светом. Магнитные моменты соседних доменов по-разному изменяют плоскость поляризации света при его отражении от поверхности тела, и при наблюдении с помощью анализатора домены будут иметь различную яркость.

На границе кристалла домены имеют призматическую треугольную форму (рис. 7.23, *г*). Тем самым магнитный поток замыкается внутри кристалла, обеспечивая минимальность магнитной энергии.

Анизотропия решетки сказывается на расположении магнитных моментов доменов, заставляя их ориентироваться преимущественно вдоль некоторых осей кристалла, которые определяют направление легкого намагничивания. На границе между доменами происходит переход от одной ориентации спиновых моментов к противоположной. Переход осуществляется не мгновенно, а последовательно, на определенной длине порядка нескольких сотен межатомных расстояний. Область на границе домена, где осуществляется поворот спиновых моментов, называется *стенкой Блоха.*

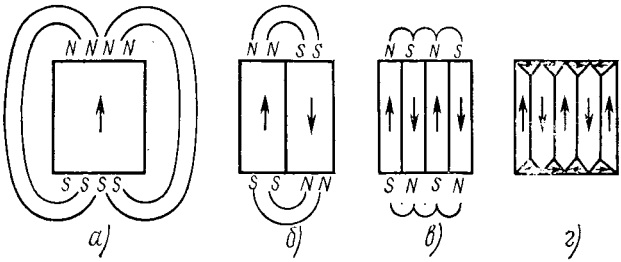


Рис. 7.23

При наложении внешнего магнитного поля начинается постепенная ориентация магнитных моментов вдоль направления $\vec{H}$, при этом процесс будет происходить по-разному в зависимости от величины напряженности поля. В качестве примера рассмотрим простейший кристалл, состоящий из четырех доменов (рис. 7.24, *а*). В отсутствие внешнего поля суммарный магнитный момент равен нулю, с увеличением напряженности поля он начинает возрастать до насыщения.

При слабых магнитных полях с ростом напряженности H границы доменов постепенно смещаются (рис. 7.24, *б*). Размер домена *1*, магнитный момент которого близок по направлению к $\vec{H}$, увеличивается за счет остальных доменов, что выгодно энергетически, и его магнитный момент возрастает, так как он определяется объемом домена (участок $O—a—б$ на кривой намагничивания, рис. 7.18). Направление магнитных моментов на этом этапе не изменяется. На участке $O—a$ процесс намагничивания обратим и при уменьшении напряженности H до нуля намагниченность также обращается в нуль. На участке $a—б$ процесс является скачкообразным и необратимым—обращение H в нуль не уничтожает остаточной намагниченности. Причиной скачкообразного изменения границ доменов являются различные неоднородности кристалла, на которых задерживается движение стенок домена. Требуется увеличение напряженности поля и соответственно энергии домена для скачкообразного преодоления дефекта решетки.

Необратимость намагничивания связана со сложной зависимостью энергии от положения границ домена, характеризующейся наличием

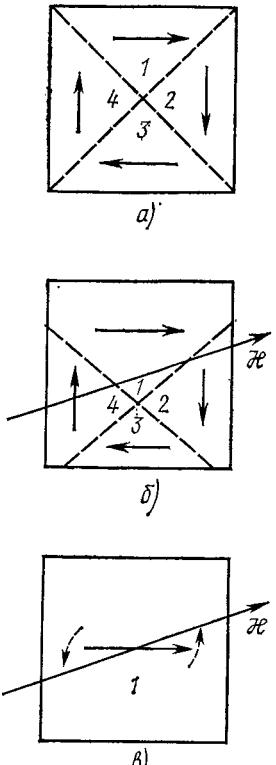


Рис. 7.24

нескольких минимумов. Если после намагничивания энергия соответствует одному из минимумов, то выйти из такого состояния и вернуться в первоначальное состояние система самопроизвольно без внешнего воздействия не может.

Участок *б—в* соответствует повороту вектора намагниченности. К началу этого поворота домен *1* занимает весь объем кристалла, и дальнейший рост M_m связан с переориентацией магнитного момента вдоль направления $\mathcal{H}$ (рис. 7.24, *в*). В точке *в* достигается так называемое техническое насыщение ферромагнетика, однако некоторый рост намагниченности при дальнейшем увеличении $\mathcal{H}$ все же происходит. Это явление, связанное с преодолением влияния теплового движения атомов, препятствующего одинаковой ориентации магнитных моментов, называется *парапроцессом*. Особую роль играет парапроцесс вблизи точки Кюри, где заметно увеличивается число магнитных моментов, «разбросанных» тепловым движением атомов.

При $\mathcal{H} \to \infty$ намагниченность стремится к $M_s(T=0)$, т. е. к намагниченности абсолютного насыщения.

У антиферромагнетиков при $T=0$ за счет антипараллельности магнитных моментов не возникает самопроизвольного намагничивания и $\chi_m=0$, однако с повышением температуры и нарушением упорядоченности моментов условия их взаимной компенсации не выполняются, что и приводит к росту χ_m.

К ферромагнитным веществам относятся Fe, Co, Ni, Gd, редкоземельные элементы с недостроенной $4f$-оболочкой, сплавы и соединения этих веществ, а также так называемые *гейслеровы сплавы* — соединения Cr и Mn с неферромагнетиками.

Типичные представители антиферромагнетиков — Cr, Mn, ряд окислов и солей переходных металлов, например MnO, FeO, CuCl.

Ферромагнитные пленки. Порошковые магниты. Широкое распространение в микроэлектронных схемах получили тонкие ферромагнитные пленки. Как правило, их получают из сплавов различных металлов (например, Fe—Ni или Mn—Bi) путем напыления слоя толщиной в несколько микрометров на жесткую немагнитную подогретую подложку, причем напыление ведут либо под углом к поверхности, либо в ориентирующем постоянном магнитном поле. В обоих случаях получаются пленки с выраженной анизотропией магнитных свойств и определенной ориентацией направления легкого

намагничивания. Имеются и другие методы получения ферромагнитных пленок — электролитическое осаждение, катодное распыление, химическое восстановление металла из раствора солей и т. д.

Тонкие ферромагнитные пленки обладают доме́нной структурой, причем на толщине пленки обычно умещается один домен. Доме́нные стенки перпендикулярны подложке и как бы режут пленку на части (до 10^6 доменов на 1 $см^2$).

Перемагничивание доменов в тонких ферромагнитных пленках связано лишь с вращением вектора намагниченности, но не со смещением границ доменов, поэтому время переориентации магнитных моментов в тонких пленках очень мало ($\sim 10^{-8}$ с). Следовательно, тонкопленочные элементы могут использоваться в запоминающих устройствах ЭВМ и ВЧ-усилителях, где требуется высокое быстродействие. Каждый домен может служить носителем единичной информации в элементах запоминающих устройств.

По сравнению с объемными ферритами тонкие пленки отличаются компактностью, высоким быстродействием, малым потреблением энергии, прочностью и температурной стабильностью.

Все большее распространение получают постоянные магниты из мелкодисперсных частиц ферромагнетиков (порошковые магниты). При размерах частицы менее некоторой критической величины (для Fe менее 10^{-8} м) она состоит из одного домена, и перемагничивание связано с поворотом вектора магнитного момента, происходящим при значительно бо́льших напряженностях внешнего поля, чем в случае смещения границ доменов. Поэтому порошковые магниты обладают большой коэрцитивной силой и широкой петлей гистерезиса; кроме того, их важным преимуществом является возможность получения самых сложных конфигураций полюсов.

Магноны. Следует особо отметить влияние температуры на магнитную структуру ферромагнетиков. С ростом температуры постепенно начинает нарушаться строгая упорядоченность магнитных моментов. При $T < \frac{1}{4}\Theta_K$ этот процесс носит своеобразный характер.

Нарушение параллельности двух спиновых магнитных моментов за счет теплового движения не может быть локальным, поскольку все спиновые моменты связаны между собой силами обменного взаимодействия. Переориентация одного из спиновых моментов влечет за собой последовательную переориентацию соседних моментов, и подобное возбуждение системы будет распространяться вдоль кристалла в виде так называемой *спиновой волны*, аналогично тому как отклонение одного из атомов в решетке от равновесного положения вызывает движение упругих волн. Спиновые волны также имеют определенное распределение по частотам, и в зависимости от способа возбуждения возникают различные ветви колебаний. «Акустические» ветви возбуждаются тепловыми колебаниями или слабым магнитным ВЧ-полем, «оптические» ветви — квантами инфракрасного излучения.

Энергия спиновых волн квантована, и их можно трактовать как движение квазичастиц — *магнонов* с определенными частотой ω, квазиимпульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ и энергией $\varepsilon = \hbar\omega$. Закон дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$ опре-

деляется магнитной структурой ферромагнетика. Магноны подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна (см. § 5.2).

С повышением температуры количество магнонов возрастает пропорционально $T^{3/2}$, поэтому намагниченность насыщения спадает (закон трех вторых Блоха, рис. 7.20):

$$\frac{M_s(T)}{M_s(T=0)} = 1 - A\left(\frac{T}{\Theta_K}\right)^{3/2}. \qquad (7.73)$$

Здесь A — константа, зависящая от типа вещества.

На переориентацию спиновых моментов затрачивается энергия, следовательно, магноны увеличивают теплоемкость ферромагнетика. Особенно заметен их вклад при низких температурах, где фононная теплоемкость, пропорциональная T^3, быстро убывает.

Магнитный резонанс. Исследование поведения твердого тела в магнитном ВЧ-поле представляет самостоятельный раздел физики и широко используется для определения свойств кристаллической и электронной структур вещества. Различные методики, как правило, объединены общей идеей — исследуемое вещество помещают в постоянное магнитное поле $\mathcal{H}$ и одновременно подвергают воздействию слабого электромагнитного поля с частотой ω. При определенных величинах $\mathcal{H}$ и ω наблюдается резонансное поглощение высокочастотной энергии веществом.

Различают следующие основные виды магнитного резонанса: диамагнитный (циклотронный) резонанс; ядерный магнитный резонанс (ЯМР); электронный парамагнитный резонанс (ЭПР); ферромагнитный резонанс; антиферромагнитный резонанс.

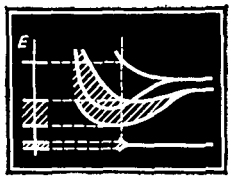
Циклотронный резонанс (Я. Г. Дорфман, 1951) связан с движением свободных электронов тела, которые в постоянном магнитном поле обращаются по замкнутым траекториям вокруг направления $\overline{\mathcal{H}}$ с частотой $\omega_c = eB_0/m_e$. При совпадении частоты ВЧ-поля с частотой ω_c электроны под действием электрической компоненты электромагнитного поля начинают резонансно накапливать энергию, двигаясь при этом по раскручивающейся спирали, как в циклотроне. Необходимое условие поглощения энергии телом — среднее время свободного пробега электрона — должно быть больше периода колебаний ВЧ-поля, иначе электроны не успеют накопить энергию между столкновениями и условие синхронизма нарушится. Резонансные частоты соответствуют сантиметровому диапазону длин волн ($\sim 10^4$ МГц). Особые трудности в осуществлении циклотронного резонанса возникают при исследовании металлов, так как электромагнитное поле проникает в них на малую глубину. Получение резонанса возможно лишь при строгой параллельности вектора $\overline{\mathcal{H}}$ поверхности металла.

Методы *электронного парамагнитного резонанса* (Е. К. Завойский, 1944) и *ядерного магнитного резонанса* (Э. Парселл и Ф. Блох, 1946) основаны на взаимодействии спиновых магнитных моментов электронов или ядер с магнитным полем. Энергия взаимодействия магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_a$ с полем $\overline{\mathcal{H}}$ $U = -\boldsymbol{\mu}_a \mathbf{B}_0 = -\mu_{a\mathcal{H}} B_0$. Поскольку проекция магнитного момента на направление поля — квантованная величина, энергия взаимодействия также может принимать только

дискретные значения. В магнитном поле разрешенные энергетические уровни расщепляются по числу возможных проекций магнитного момента, и разница между соседними значениями энергии составляет $g\mu_B B_0$ для магнитного момента электрона и $g\mu_N B_0$ для магнитного момента ядра (μ_N — ядерный магнетон). В отсутствие ВЧ-поля магнитные моменты ориентированы таким образом, чтобы энергия их взаимодействия с магнитным полем была минимальной. Высокочастотное поле сообщает дополнительную энергию, и при выполнении условия $\hbar\omega = g\mu_B B_0$ для ЭПР или $\hbar\omega = g\mu_N B_0$ для ЯМР ориентация магнитного момента может измениться, в результате чего электрон или ядро перейдут на более высокий энергетический уровень. Обратный переход сопровождается передачей избыточной энергии решетке (спин-решеточное взаимодействие), так что в целом при резонансе тело поглощает энергию. Условие резонанса достигается либо изменением $\mathcal{H}$ при постоянной частоте ω, либо изменением ω при постоянной напряженности поля. Резонансные частоты ЭПР при обычно используемых величинах $\mathcal{H}$ соответствуют микроволновому диапазону (10^3—10^4 МГц), тогда как для ЯМР частоты обычно лежат в радиодиапазоне (1—10 МГц), поскольку $\mu_B/\mu_N \approx 10^3$.

При *ферромагнитном и антиферромагнитном резонансах* (В. К. Аркадьев, 1913) картина усложняется за счет взаимной связи спиновых магнитных моментов, приводящей к появлению сильного внутреннего магнитного поля, индукция $B_{эфф}$ которого значительно выше индукции внешнего поля. Условие резонанса записывается теперь в виде $\hbar\omega = g\mu_B B_{эфф}$, а резонансные частоты достигают 10^4—10^5 МГц. В магнитном поле возбуждаются спиновые волны с $k = 0$, что соответствует однородной во всем объеме прецессии вектора намагниченности вокруг направления $\vec{\mathcal{H}}$. В данном случае колеблются не отдельные магнитные моменты электронов или ядер, а все спины, связанные силами обменного взаимодействия, т. е. колебания имеют коллективный характер. При совпадении ω с частотой прецессии возникает резонансное поглощение, почти 10^3 раз более сильное, чем при ЭПР. Резонансная частота зависит от направления $\vec{\mathcal{H}}$ относительно осей кристалла и от доменной структуры образца.

Применение резонансных методов позволяет определить величины магнитных моментов электронов и ядер, а поскольку заметное влияние на положение и форму пиков резонансных кривых оказывают поля, создаваемые соседними атомами, картина явления существенно усложняется, и ее расшифровка дает возможность составить представление о структуре как отдельных сложных молекул, так и кристалла в целом.



ГЛАВА 8

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

§ 8.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В КРИСТАЛЛЕ

Существенное различие электрических свойств твердых тел объясняется особенностями поведения электронов атомов, объединившихся в периодическую решетку кристалла. Взаимное влияние соседних атомов приводит к расщеплению разрешенных энергетических уровней и превращению их в энергетические зоны, структура которых определяет в значительной степени свойства кристалла.

Уравнение Шредингера для кристалла. Строгое математическое рассмотрение поведения электронов в твердом теле требует решения уравнения Шредингера для системы электронов и ядер:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \qquad (8.1)$$

где Ψ — волновая функция системы; $\hat{H}$ — гамильтониан, учитывающий кинетическую энергию электронов и ядер, а также потенциальную энергию взаимодействия частиц друг с другом.

Однако основные представления об энергетическом спектре могут быть получены из рассмотрения упрощенной, стационарной схемы, своеобразного мгновенного снимка кристалла, в котором не исследуется поведение системы во времени. При этом выражение (8.1) переходит в стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi_0 = E_{\text{п}}\Psi_0, \qquad (8.2)$$

где $E_{\text{п}}$ — полная энергия системы частиц кристалла; Ψ_0 — волновая функция системы частиц в стационарном состоянии, зависящая от коор-

динат всех электронов и ядер:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_j \Delta_j - \frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha \frac{1}{M_{a\alpha}}\Delta_\alpha + \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0}\sum_{\substack{j\\ j\neq k}}\sum_k \frac{e^2}{r_{jk}} +$$

$$+ U_1(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \ldots) + U_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \ldots). \quad (8.3)$$

Здесь m_e — масса электрона; $M_{a\alpha}$ — масса атома сорта α; Δ_j и Δ_α — операторы Лапласа: $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \ldots$ — координаты электронов и ядер; r_{jk} — расстояние между j-м и k-м электронами; U_1, U_2 — потенциальная энергия взаимодействия ядер и электронов с ядрами.

Первые три члена в выражении для гамильтониана $\hat{H}$ включают соответственно кинетическую энергию электронов и ядер, а также потенциальную энергию взаимодействия электронов друг с другом. Квадрат модуля волновой функции $|\Psi_0|^2$ определяет плотность вероятности расположения в пространстве всех электронов и ядер решетки.

Решение уравнения (8.2), содержащего порядка 10^{22} переменных, в общем виде в настоящее время невозможно, поэтому приходится прибегать к ряду допущений.

1. Поскольку $M_{a\alpha} \gg m_e$ и в состоянии равновесия средние кинетические энергии электронов и ядер представляют собой величины одного порядка, скорости ядер много меньше скоростей электронов, и ими можно пренебречь и рассматривать поведение электронов в поле решетки из покоящихся ядер *(адиабатическое приближение)*. При адиабатическом приближении нельзя рассматривать явления, связанные с движением атомов или ионов (диффузия, ионная проводимость и т. д.).

2. Энергия взаимодействия электрона с остальными электронами решетки заменяется энергией взаимодействия электрона с некоторым полем, представляющим усреднение поля остальных электронов *(самосогласованное поле)*. Тем самым отпадает необходимость исследовать взаимодействие каждой пары электронов и можно рассматривать электронный газ как систему независимых частиц. Усредненное поле электронов имеет тот же период, что и поле ядер. Таким образом, задача сводится к исследованию поведения электрона в некотором периодическом потенциальном поле $U(\mathbf{r})$, складывающемся из поля ядер и усредненного поля электронов и имеющем период, равный постоянной решетки *(одноэлектронное приближение)*.

Адиабатическое и одноэлектронное приближения позволяют записать уравнение Шредингера для одного электрона кристалла в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + U(\mathbf{r})\right]\psi_0(\mathbf{r}) = E\psi_0(\mathbf{r}), \quad (8.4)$$

где $\psi_0(\mathbf{r})$ — волновая функция электрона; E — энергия электрона в решетке.

Как показано Блохом, волновую функцию электрона в периодической решетке можно искать в виде

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{kr}}, \tag{8.5}$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — некоторая периодическая функция с периодом, равным периоду решетки; $\mathbf{k}$ — волновой вектор.

Точное определение функции $U(\mathbf{r})$ представляет большие трудности, и для анализа основных закономерностей поведения электронов в решетке пользуются упрощенными моделями. В частности, рассматривают два крайних возможных случая взаимодействия электронов с решеткой, определяемых силами взаимодействия электронов с ядрами и их кинетической энергией. *Приближение слабой связи* предполагает, что потенциальная энергия взаимодействия электрона с периодическим полем решетки много меньше его кинетической энергии, и влияние решетки аналогично слабому периодическому возмущению движения свободных электронов. Очевидно, такое приближение наилучшим образом отражает поведение валентных электронов, слабо связанных с ядрами. *Приближение сильной связи*, наоборот, предполагает, что энергия взаимодействия электрона с ядром значительно выше кинетической энергии, и состояние электрона незначительно отличается от его состояния в изолированном атоме. Таким образом, речь идет об электронах внутренних оболочек, сильно связанных с ядрами решетки.

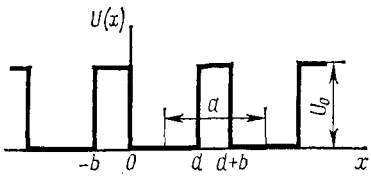


Рис. 8.1

Модель Кронига — Пенни. Наиболее распространенной моделью кристалла, рассматриваемой в приближении слабой связи, является *модель Кронига — Пенни*, представляющая собой линейную цепочку прямоугольных потенциальных ям — одномерную модель кристалла (рис. 8.1).

Уравнение Шредингера для одномерной модели записывается следующим образом:

$$\frac{d^2\psi_0}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2}[E - U(x)]\psi_0 = 0. \tag{8.6}$$

В соответствии с (8.5) решение ищем в виде

$$\psi_0(x) = \varphi(x)\, e^{ikx}, \tag{8.7}$$

причем $\varphi(x) = \varphi(x + na)$.

Подставив (8.7) в (8.6), получим уравнение относительно $\varphi(x)$:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + 2ik\frac{d\varphi}{dx} + \frac{2m_e}{\hbar^2}[E - E_к - U(x)]\varphi = 0, \tag{8.8}$$

где $E_к = \hbar^2 k^2/2m_e$, имеющее в области $0 < x < d$ решение

$$\varphi_1 = Ae^{i(\alpha - k)x} + Be^{-i(\alpha + k)x}, \tag{8.9}$$

где $\alpha = (2m_e E/\hbar^2)^{1/2}$.

В области $d < x < d + b$ получается решение

$$\varphi_2 = Ce^{(\beta - ik)x} + De^{-(\beta + ik)x}. \tag{8.10}$$

Здесь $\beta = [2m_e(U_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$.

Для определения постоянных A, B, C и D необходимо произвести «сшивание» решения на границах областей, т. е. обеспечить непрерывность функции φ и ее производной $d\varphi/dx$ вдоль цепочки потенциальных ям. Кроме того, должно выполняться условие периодичности с периодом a. Поэтому можно составить систему уравнений:

$$\left.\begin{aligned} &\varphi_1|_{x=0} = \varphi_2|_{x=0}, \\ &\left.\frac{d\varphi_1}{dx}\right|_{x=0} = \left.\frac{d\varphi_2}{dx}\right|_{x=0}, \\ &\varphi_1|_{x=d} = \varphi_2|_{x=-l}, \\ &\left.\frac{d\varphi_1}{dx}\right|_{x=d} = \left.\frac{d\varphi_2}{dx}\right|_{x=-b}, \end{aligned}\right\} \tag{8.11}$$

которая после подстановки функций φ_1 и φ_2 преобразуется в систему *линейных однородных уравнений относительно* A, B, C и D, имеющую отличные от нуля решения при равенстве нулю определителя системы:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}\beta b \sin\alpha d + \operatorname{ch}\beta b \cos\alpha d - \cos k(d + b) = 0. \tag{8.12}$$

Для упрощения задачи предположим, что потенциальные барьеры на границе ям имеют вид дельта-функции, т. е. устремим b к нулю, одновременно увеличивая U_0 до бесконечности, но таким образом, чтобы оставалось постоянным произведение $U_0 b$. При этом ширина каждой ямы станет равной периоду решетки, а условие (8.12) преобразуется к виду

$$P\frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a = \cos ka, \tag{8.13}$$

где

$$P = \lim_{\substack{b\to 0 \\ U_0\to\infty}} \frac{\beta^2 b}{2}.$$

Решение уравнения (8.13) относительно величины α, связанной с энергией электрона E, позволяет определить зависимость $E(k)$ для электрона в кристаллической решетке.

График, соответствующий левой части уравнения (8.13) приведен на рис. 8.2. Поскольку правая часть этого уравнения не может превышать единицы по абсолютной величине ($|\cos ka| \leqslant 1$), оно имеет решение только при значениях αa, при которых изображенная на графике функция лежит в пределах от -1 до 1. Эти области разрешенных значений αa, а следовательно, области разрешенных значений энергии выделены на рисунке жирными линиями.

Таким образом, решение уравнения Шредингера для периодической решетки приводит к делению всего энергетического спектра

электронов на области разрешенных значений энергии *(разрешенные зоны)*, чередующиеся с областями запрещенных значений энергии *(запрещенными зонами)*. Поскольку с ростом αa увеличивается длина разрешенных участков (см. рис. 8.2), можно утверждать, что чем выше расположена разрешенная энергетическая зона, тем она шире.

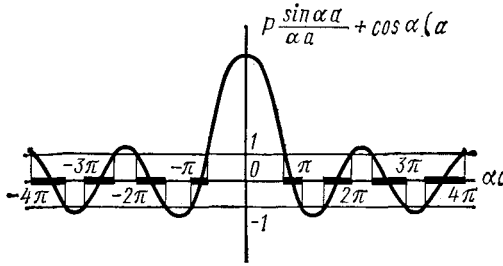


Рис. 8.2

Цепочка прямоугольных потенциальных ям является одной из возможных упрощенных моделей кристалла. Можно, например, задаться синусоидальной формой распределения $U(x)$, но и в этом случае энергетический спектр будет иметь зонную структуру. На рис. 8.3, *а* жирными линиями показана зависимость $E(\mathrm{k})$ для электрона в одномерной периодической структуре. С достаточным приближением эту зависимость на каждом участке можно считать близкой к косинусоидальной. Штриховыми линиями показана эта же зависимость для свободного электрона. Из графика видно, что при $\mathrm{k}=n\pi/a$ $(n=\pm1,\ \pm2,\ \pm3,\ \ldots)$ функция $E(\mathrm{k})$ претерпевает разрыв, что означает наличие запрещенных зон.

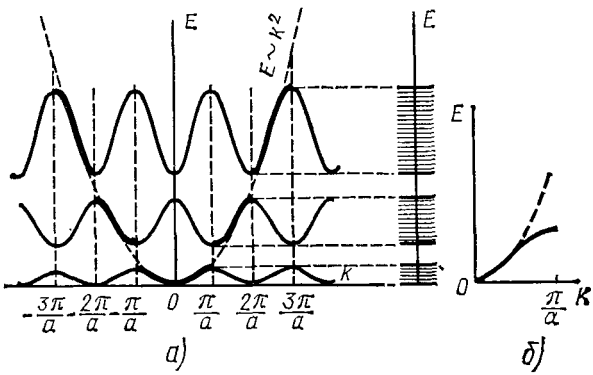


Рис. 8.3

По аналогии с тепловыми волнами в кристалле можно показать, что появление запрещенных зон связано с отражением электронных волн от периодической кристаллической решетки. Малым скоростям электронов соответствуют большие длины волн де Бройля, много

бо́льшие постоянной решетки. Такие волны «не замечают» решетки, и поведение электронов в нижней части зоны аналогично поведению свободных электронов. С ростом скорости длина электронной волны становится соизмеримой с периодом решетки, и при выполнении условия $2a\sin\theta = n\lambda$ электронные волны отражаются от атомных плоскостей. Действительно, условие $k = n\pi/a$ с учетом того, что $k = 2\pi/\lambda$ может быть записано в виде $n\lambda = 2a$, а это есть не что иное, как брэгговское условие полного отражения волн при угле падения 90°. При этом появляются два типа стоячих волн, отличающихся по величине энергии и соответствующих верхней и нижней границам запрещенной зоны. Средний импульс стоячих волн, а следовательно, и импульс электрона на границах зон равны нулю. Зависимость импульса электрона в решетке от k представлена на рис. 8.4. Штриховой линией обозначена функция $p = \hbar k$ для свободного электрона.

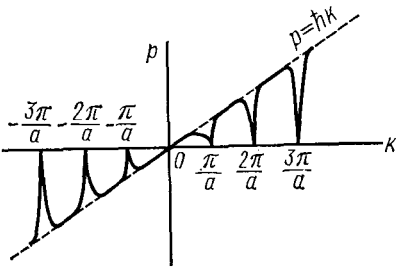


Рис. 8.4

Границы разрешенных энергетических зон определяются величиной постоянной решетки, которая может быть различной вдоль различных кристаллографических направлений. Поэтому область энергий, запрещенных для электронов, движущихся вдоль одного из направлений в кристалле, может оказаться разрешенной при их движении вдоль другого направления. В этом случае говорят о перекрытии энергетических зон, которое может привести к отсутствию запрещенных зон в кристалле.

Приближение сильной связи. В приближении сильной связи решение уравнения (8.4) ищут в виде линейной комбинации решений для изолированного атома и исследуют влияние взаимного перекрытия волновых функций электронов соседних атомов на энергетический спектр. Как показывает расчет, обменное взаимодействие приводит к расщеплению энергетических уровней изолированного атома с образованием энергетических зон, в пределах которых энергия зависит от волнового числа по периодическому закону. Обменный интеграл определяется степенью перекрытия электронных оболочек, поэтому ширина более высоких энергетических зон, соответствующих электронам внешних оболочек, превышает ширину более низких зон.

В изолированном атоме каждый энергетический уровень является *вырожденным*, т. е. одному значению энергии соответствует несколько различных квантовых состояний. Энергия не зависит от магнитного и спинового квантовых чисел, а определяется лишь главным и орбитальным квантовыми числами, т. е. число квантовых состояний, соответствующих одному значению энергии (*кратность вырождения*), равно $2\ (2l+1)$. Обменное взаимодействие снимает вырождение по магнитному квантовому числу. Каждый уро-

вень расщепляется на $(2l+1)$ подуровней, а в соответствии с принципом Паули каждый подуровень может содержать не более двух электронов с противоположно направленными спинами.

Перекрытие волновых функций соседних атомов обусловливает взаимные переходы электронов от одного атома к другому. Значительно возрастает вероятность туннельного перехода электронов сквозь потенциальные барьеры, разделяющие атомы. Уменьшение времени локализации электрона в пределах одного атома в свою очередь приводит к расширению энергетических уровней и превращению их в зоны, как это следует из соотношения неопределенности $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$. Для низших энергетических уровней (внутренних электронных оболочек) волновые функции соседних атомов практически не перекрываются и среднее время жизни электрона в атоме $\Delta t \approx 10^{-8}$ с неизмеримо выше, чем для внешних оболочек (10^{-15} с), поэтому нижние энергетические зоны по ширине практически не отличаются от уровней изолированных атомов ($\sim 10^{-7}$ эВ), тогда как ширина верхних зон — порядка нескольких электронвольт. На рис. 8.5, *а* и *б* представлена зависимость ширины энергетических уровней в атомах Li и Be от расстояния между ядрами (a — постоянная решетки).

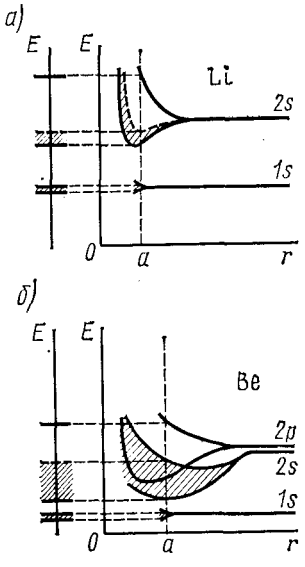


Рис. 8.5

При объединении N атомов в кристаллическую решетку снимается также так называемое *перестановочное вырождение*, за-

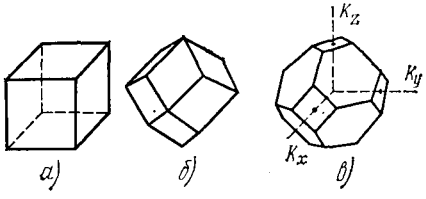


Рис. 8.6

ключающееся в том, что в N изолированных атомах имеется N одинаковых энергетических уровней, на которых могут располагаться электроны. Обмен электронами в решетке приводит к снятию вырождения и расщеплению уровня на N подуровней (иначе нарушался бы принцип Паули при обмене электронами). Снятие вырождения по магнитному квантовому числу и перестановочного вырождения вызывает появление в каждой энергетической зоне кристалла $(2l+1)N$ близко расположенных энергетических уровней, способных вместить $2(2l+1)N$ электронов. Степень заполнения энергетических зон электронами определяет характер электрических свойств кристалла.

Таким образом, оба приближения позволяют сделать вывод о том, что энергетический спектр электронов в кристалле представ-

ляет собой чередование разрешенных и запрещенных зон энергии, причем каждая разрешенная зона может вместить строго определенное число электронов.

Если учесть, что концентрация атомов в металле порядка 10^{28} м$^{-3}$, то окажется, что при ширине энергетической зоны 10 эВ расстояние между уровнями равно $10/10^{28} = 10^{-27}$ эВ, т. е. примерно в 10^{25} раз меньше энергии теплового движения kT. Поэтому с точки зрения возбуждения электрона внешними силами разрешенную зону можно считать квазинепрерывной. Дискретность уровней учитывается лишь при расчете распределения электронов по энергиям с учетом выполнения принципа Паули (не более двух электронов на одном энергетическом уровне).

Зоны Бриллюэна. В одномерном кристалле области изменения волнового числа k, соответствующие границам разрешенных зон, определялись выражением $k = n\pi/a$. Эти области называются *зонами Бриллюэна*. Первой зоне Бриллюэна соответствует участок $-\pi/a < k < \pi/a$, второй зоне $-2\pi/a < k < -\pi/a$ и $\pi/a < k < 2\pi/a$ и т. д. В трехмерном кристалле зоны Бриллюэна определяют области изменения волнового вектора $\mathbf{k}$ в пределах разрешенных значений энергии. Границы зон представляют собой замкнутые поверхности в системе координат k_x, k_y, k_z (*в* $\mathbf{k}$-*пространстве*). Это геометрическое место точек, характеризующих значения волнового вектора, при которых зависимость $E(\mathbf{k})$ претерпевает разрыв и появляются запрещенные зоны. Форма поверхностей определяется условиями брэгговского отражения электронных волн от атомных плоскостей, т. е. характером симметрии кристаллической структуры. Для простой кубической решетки первая зона Бриллюэна представляет собой куб с ребром, равным $\pi/2a$, для других решеток формы зон значительно сложнее. На рис. 8.6 приведены в качестве примера формы первой зоны Бриллюэна для простой (*а*), объемно-центрированной (*б*) и гранецентрированной (*в*) кубической решетки.

Общий вид волновой функции $\psi_0(x)$ (8.7) не изменяется при замене волнового числа k на $k + n2\pi/a$, поскольку функция $e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$ периодична с периодом постоянной решетки a. Такая замена не изменяет вида решения уравнения Шредингера и энергетического спектра, следовательно, зависимость $E(k)$ периодична с периодом $n2\pi/a$. На рис. 8.3, *а* зависимость $E(k)$ в пределах соответствующих зон Бриллюэна периодически экстраполирована на другие зоны, в том числе первую. Для выяснения особенностей зонной структуры теперь достаточно рассмотреть лишь первую зону Бриллюэна, которая в этом случае называется *приведенной зоной*. В схеме приведенных зон зависимость $E(k)$ — многозначная функция и при $k = 0$ имеет минимум для нечетных зон и максимум — для четных.

В трехмерном кристалле с постоянными решетки вдоль трех осей, равными a_1, a_2 и a_3, границы зон Бриллюэна определяются условиями $k_x = n_1\pi/a_1$, $k_y = n_2\pi/a_2$, $k_z = n_3\pi/a_3$ ($n = \pm 1; \pm 2, \ldots$), а размеры, например, первой зоны в $\mathbf{k}$-пространстве равны вдоль трех осей соответственно $2\pi/a_1$, $2\pi/a_2$, $2\pi/a_3$, т. е. приведенная

зона Бриллюэна равна увеличенной в 2π раз элементарной ячейке обратной кристаллической решетки [длины векторов $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ и $\mathbf{b}_3$ в формуле (7.2) составляют $1/a_1$, $1/a_2$, $1/a_3$].

Зависимость $E(\mathrm{k})$ в реальных кристаллах имеет более сложный характер, обусловленный особенностями периодической структуры решетки. В частности, максимумы и минимумы функции $E(\mathrm{k})$ не обязательно соответствуют центру или границам зон Бриллюэна.

§ 8.2. ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Движение электрона в кристалле под действием внешнего электрического поля $\mathscr{E}$ существенно отличается от движения свободного электрона. Дело в том, что в кристалле на электрон помимо внешнего поля действуют силы со стороны кристаллической решетки. Однако для описания поведения электрона кристалла во внешнем поле уравнение движения удобно представить в той же форме записи, что и для свободного электрона, т. е. в виде второго закона Ньютона относительно внешней силы.

Скорость электрона в кристалле может быть представлена как групповая скорость волнового пакета $v_{\text{гр}}$. По определению

$$v_{\text{гр}} = d\omega/d\mathrm{k}. \tag{8.14}$$

Подставив сюда $\omega = E/\hbar$, получим

$$v_{\text{гр}} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{d\mathrm{k}}. \tag{8.15}$$

За время dt электрон проходит путь $v_{\text{гр}}dt$, и работа сил внешнего поля на этом участке равна

$$dE = e\mathscr{E}v_{\text{гр}}dt. \tag{8.16}$$

Подставив (8.15) в (8.16), получим

$$\hbar\frac{d\mathrm{k}}{dt} = e\mathscr{E}. \tag{8.17}$$

Продифференцируем $v_{\text{гр}}$ по времени

$$\frac{dv_{\text{гр}}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d^2E}{d\mathrm{k}^2}\frac{d\mathrm{k}}{dt}$$

и заменим $d\mathrm{k}/dt$ в соответствии с выражением (8.17)

$$\frac{dv_{\text{гр}}}{dt} = \frac{d^2E}{d\mathrm{k}^2}\frac{e\mathscr{E}}{\hbar^2}. \tag{8.18}$$

Последнее равенство после замены $F = e\mathscr{E}$ и

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/d\mathrm{k}^2} \tag{8.19}$$

сведется к виду

$$F = m^* \frac{dv_{\text{гр}}}{dt}.$$

В результате получилось уравнение движения электрона в кристалле в форме записи закона Ньютона, однако для этого вместо массы пришлось ввести некоторую величину m^*, определяемую равенством (8.19) и получившую название *эффективной массы*. Эффективная масса учитывает влияние сил взаимодействия электрона с кристаллической решеткой на характер его движения, не являясь в то же время мерой инерции подобно обычной массе. Введение понятия эффективной массы оправдано тем, что приписав электрону массу m^*, можно считать его свободным и описывать движение электрона теми же формулами, что и движение свободного электрона, избавившись от необходимости учета влияния периодического поля кристалла.

Если зависимость $E(\mathrm{k})$ анизотропна в пространстве, то эффективная масса является тензором с компонентами

$$m^*_{ij} = \frac{\hbar^2}{d^2E/d\mathrm{k}_i d\mathrm{k}_j}, \tag{8.20}$$

где i и j — декартовы координаты.

На практике пользуются скалярной эффективной массой, получающейся усреднением по диагональным элементам тензора массы.

У свободного электрона, на который не действуют силы со стороны решетки, $E = p^2/2m_e = \hbar^2\mathrm{k}^2/2m_e$. Подставив это выражение в (8.19), получим, что $m^* = m_e$, т. е. эффективная масса свободного электрона равна его обычной массе.

Величина эффективной массы может быть измерена методом циклотронного резонанса, поскольку циклотронная частота для электрона в твердом теле $\omega_c = eB_0/m^*$. Изменяя направление постоянного магнитного поля и измеряя ω_c, можно определить компоненты тензора эффективной массы, что позволит оценить зонную структуру кристалла.

В пределах энергетической зоны эффективная масса электрона резко изменяется. В этом можно убедиться на примере первой зоны Бриллюэна (см. рис. 8.3,*б*). При $\mathrm{k} = 0$, т. е. на нижнем краю зоны, $E \sim \mathrm{k}^2$ и $m^* = m_e$. С ростом k зависимость $E(\mathrm{k})$ начинает отклоняться от квадратичной и m^* увеличивается, достигая в точке перегиба кривой $E(\mathrm{k})$ бесконечности. Наличие бесконечно большой эффективной массы означает, что под действием внешней силы электрон не приобретает ускорения. В реальных кристаллах эффективная масса бесконечна только в одном определенном направлении, в других направлениях она конечна. При переходе точки перегиба эффективная масса скачком изменяется от $+\infty$ до $-\infty$ и в дальнейшем остается отрицательной вплоть до верхней границы зоны. Отрицательный знак эффективной массы свидетельствует о том, что электрон ускоряется в направлении, противоположном направлению силы, действующей на него со стороны внешнего

поля, поскольку воздействие решетки превышает действие сил внешнего поля.

Допустим, что энергетическая зона полностью заполнена электронами, и удалим электрон с одного из верхних уровней зоны. Удаление отрицательного электрона и освобождение уровня эквивалентно появлению в зоне положительного заряда, равного по величине заряду электрона. На место ушедшего электрона может перейти соседний электрон, что соответствует смещению положительного заряда на новое место. Поскольку электрон ускоряется навстречу действию внешнего поля (в верхней части зоны $m^* < 0$), положительный заряд, движущийся в противоположном электрону направлении, ведет себя как частица с положительной эффективной массой.

Следовательно, не занятое электроном квантовое состояние в верхней части зоны эквивалентно частице с положительным зарядом $+e$ и положительной эффективной массой, равной по абсолютной величине эффективной массе электрона, занимавшего ранее это квантовое состояние. Такая частица, называемая *дыркой*, играет большую роль в электропроводности твердых тел. Следует подчеркнуть, что дырка не есть реальная частица с положительным зарядом — она лишь эквивалент движения электронов в верхней части зоны. Но этот факт можно не учитывать в расчетах и считать, что дырки — реальные положительно заряженные частицы, движущиеся в твердом теле.

Сложная структура энергетических зон вызывает в некоторых телах появление двух сортов дырок с резко различающимися эффективными массами. Например, в германии помимо обычных дырок с $m^* \approx 0{,}28m_e$ существует примерно 2,5 % «легких» дырок с $m^* \approx \approx 0{,}044m_e$.

§ 8.3. МЕТАЛЛЫ, ДИЭЛЕКТРИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ

Заполнение электронами энергетических зон. По величине проводимости твердые тела могут быть условно разделены на три группы — диэлектрики ($\sigma < 10^{-7} \div 10^{-8}$ См/м), проводники ($\sigma > 10^6 \div \div 10^7$ См/м) и вещества с промежуточной проводимостью — полупроводники. Значительные различия в электрических свойствах тел обусловлены особенностями их зонной структуры.

Объединение N атомов в кристаллическую решетку приводит к образованию в каждой разрешенной зоне $(2l+1)N$ уровней, так что в зоне могут располагаться не более $2(2l+1)N$ электронов. В то же время количество электронов в кристалле определяется их числом в N атомах, причем в силу принципов статистики электроны будут стремиться в нормальном, невозбужденном состоянии занять энергетические уровни, соответствующие наименьшей энергии. Таким образом, окажутся занятыми $zN/2$ нижних энергетических уровней, где z — число электронов в атоме. На рис. 8.7 показано, как могут быть заполнены электронами разрешенные

энергетические зоны. По типу заполнения зон можно отметить три различных класса веществ.

К первому классу относятся вещества, у которых имеются либо полностью заполненные электронами, либо незаполненные, «пустые» разрешенные зоны (рис. 8.7,*а*). Примером может служить кристалл NaCl, состоящий из N ионов Na^+ и N ионов Cl^-. Каждый ион Na^+ содержит два электрона в 1*s*-состоянии, два электрона в 2*s*-состоянии и шесть электронов в 2*p*-состоянии, следовательно, общее количество электронов в N ионах равно $10N$. В то же время у натрия 1*s*-, 2*s*- и 2*p*-зоны вмещают $2N\sum_i (2l_i+1) = 2N[(2\cdot 0+1)+(2\cdot 0+1)+(2\cdot 1+1)] = 10N$ электронов, так что все эти энергетические зоны окажутся полностью занятыми. Аналогичная картина получается для энергетических зон хлора. Каждый ион Cl^- содержит по два электрона в 1*s*-, 2*s*- и 3*s*-состояниях и по шесть электронов в 2*p*- и 3*p*-состояниях, т. е. всего 18 электронов, и поскольку 1*s*-, 2*s*-, 2*p*-, 3*s*- и 3*p*-зоны вмещают в сумме $18N$ электронов, они окажутся заполненными. Следующая зона (3*s*-зона для Na) в нормальном, невозбужденном состоянии электронов не содержит и отделена от верхней заполненной зоны энергетическим интервалом, равным ~ 8 эВ.

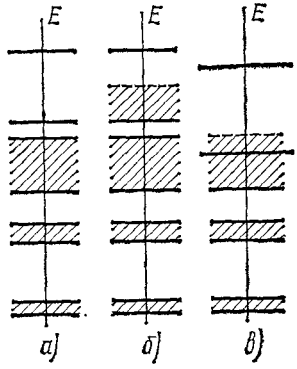


Рис. 8.7

В веществах второго класса (рис. 8.7,*б*) верхняя занятая электронами зона заполнена лишь частично. Типичными представителями подобных веществ являются щелочные металлы. Валентный электрон атома Na находится в 3*s*-состоянии, а при объединении N атомов Na в кристалл в 3*s*-зоне могут находиться $2N$ электронов, тогда как общее их число равно N и 3*s*-зона окажется заполненной лишь наполовину. На рис. 8.5,*а* показана зонная диаграмма другого щелочного металла — лития (заштрихованы части зон, заполненные электронами).

Наконец, к третьему классу можно отнести вещества, у которых верхняя целиком заполненная зона перекрывается со следующей, свободной зоной, образуя единую частично заполненную зону (см. рис. 8.7,*в* и 8.5,*б*). Например, у меди перекрываются заполненная 3*d*-зона с занятой наполовину 4*s*-зоной и «пустой» 4*p*-зоной, образуя единую частично заполненную зону, в которой верхняя граница заполненных уровней несколько выше верхнего края 3*d*-зоны. К веществам третьего класса относятся прежде всего элементы II группы Периодической системы.

Влияние зонной структуры на электропроводность. В отсутствие внешнего электрического поля распределение электронов в теле симметрично относительно составляющих импульса, направленных в противоположные стороны, и суммарный импульс электронов

равен нулю. Электрическое поле стремится изменить симметрию распределения за счет увеличения числа электронов с импульсом, направленным вдоль вектора силы, действующей на электроны. Однако именно здесь начинают проявляться особенности зонной структуры, определяющие возможность или невозможность изменения симметрии распределения электронов по импульсам, а следовательно, возможность или невозможность появления отличного от нуля суммарного импульса, что соответствует наложению на хаотическое движение электронов направленного движения (дрейфа).

Увеличение импульса электронов вдоль какого-либо направления связано с возрастанием их энергии и переходом на более высокие энергетические уровни. Однако в веществах первого класса невозможен переход электронов на более высокие уровни за счет электрического поля, поскольку свободная и заполненная разрешенные зоны разделены запрещенной зоной, ширина которой много больше энергии, приобретаемой электроном на длине свободного пробега. Действительно, средняя длина пробега электрона между столкновениями равна $\sim 10^{-8}$ м и в поле напряженностью 10^4 В/м он приобретает энергию порядка 10^{-4} эВ, тогда как ширина запрещенной зоны составляет несколько электрон-вольт. Таким образом, направленное движение носителей заряда в веществах с целиком заполненными зонами невозможно, и такие вещества являются *изоляторами* (*диэлектриками*).

Электроны частично заполненных зон веществ второго и третьего классов в силу квазинепрерывности зон могут увеличивать энергию и участвовать в направленном движении под действием сколь угодно слабых полей. Таким образом, наличие частично заполненной зоны превращает тело в *проводник* (металл).

В случае если в веществах первого класса ширина запрещенной зоны между верхней полностью занятой и нижней свободной разрешенными зонами невелика, часть электронов за счет энергии теплового движения уже при комнатной температуре может преодолеть запрещенную зону и перейти в незаполненную зону, а следовательно, принять участие в электропроводности. Такие вещества относят к *полупроводникам*, условно принимая для них ширину запрещенной зоны не более 3 эВ, тогда как для диэлектриков она доходит до 10 эВ. Верхняя заполненная зона полупроводников и диэлектриков называется *валентной зоной*, следующая незаполненная разрешенная зона—*зоной проводимости*. В металлах оба эти термина приписывают частично заполненной зоне.

Собственные и примесные полупроводники. Чистый полупроводник, в котором отсутствуют примеси, называется *собственным полупроводником*. Однако практически создать решетку без примесей невозможно. Кроме того, в реальных кристаллах правильность структуры нарушается за счет всевозможных дефектов, поэтому собственные полупроводники в чистом виде встречаются редко. В подавляющем большинстве случаев приходится иметь дело с *примесными полупроводниками*, отличающимися присутствием в решетке атомов посторонних примесей или других типов дефектов.

Решение уравнения Шредингера для кристалла с дефектами, в котором присутствуют локальные нарушения периодичности, приводит к появлению ψ_0-функций, отличных от нуля только в местах расположения дефектов. Основная зонная диаграмма кристалла не меняется, однако дополнительно возникают локальные состояния электронов и локальные энергетические уровни (*примесные уровни*), попадая на которые, электроны не перемещаются по кристаллу, а сосредоточиваются вблизи дефекта. В силу этого на зонной диа-



Рис. 8.8

грамме, отображающей зависимость энергии от пространственной координаты, примесные уровни изображают в виде коротких черточек. Энергетические уровни примесных атомов могут располагаться в пределах заполненных зон основного кристалла либо (что наиболее характерно) в запрещенных зонах. При большой концентрации примесных атомов их взаимное влияние проявляется в виде расщепления примесных уровней с образованием примесных энергетических зон.

В зависимости от типа примесных атомов и вещества основного кристалла различают два вида примесных полупроводников. Их образование можно проследить на следующем примере. Допустим, что в решетку четырехвалентного германия вносятся атомы элемента V группы Периодической системы, например мышьяка (рис. 8.8,*а*). Каждый атом германия связан с четырьмя ближайшими соседями силами ковалентной связи и выделяет на установление каждой связи по одному из четырех валентных электронов. Замещение одного из атомов германия атомом пятивалентного мышьяка приводит к тому, что один из электронов примесного атома не будет участвовать в установлении ковалентных связей, а останется на эллиптической орбите вокруг примесного иона, охватывая своим движением несколько атомов решетки. Влияние решетки на описание его движения проявится в том, что массу электрона следует заменить на эффективную массу, а в выражение для силы взаимодействия его с ионом примеси внести относительную диэлектрическую проницаемость германия $\varepsilon_r = 16$. В результате энергия взаимодействия уменьшится в ε_r^2 раз и, следовательно, значительно возрастут размеры орбиты. Теперь достаточно сообщить пятому электрону мышьяка энергию порядка 0,01 эВ, чтобы оторвать его от атома и превратить в свободный электрон, участвующий в электропроводности кристалла. Таким образом, с точки зрения зонной модели атому мышьяка соответствует появление локального энер-

гетического уровня, расположенного в запрещенной зоне примерно на 0,01 эВ ниже зоны проводимости (рис. 8.8,*б*). Примесные уровни мышьяка заполнены электронами, которые под действием внешнего возбуждения могут перейти в зону проводимости. Такие примесные уровни, передающие электроны в зону проводимости, называются *донорными уровнями*, а полупроводник — *донорным полупроводником или полупроводником n-типа.*

Введение в решетку германия атомов трехвалентного индия создает иной тип примесного полупроводника. Три валентных электрона не могут обеспечить ковалентные связи с четырьмя атомами германия и одна из связей остается незаполненной. Однако один из атомов германия может отдать свой валентный электрон, заполнив тем самым недостающую связь (рис. 8.8,*в*); в свою очередь, вакансия электрона в атоме германия может быть заполнена электроном соседнего атома и т. д. Следовательно, вакансия электрона подвижна и может перемещаться вдоль решетки. На зонной диаграмме германия примесь индия приводит к появлению локальных незаполненных энергетических уровней вблизи валентной зоны (на расстоянии $\sim 0{,}01$ эВ), на которые могут перейти электроны под действием внешнего возбуждения, причем в валентной зоне образуются дырки, обеспечивающие механизм электропроводности (рис. 8.8,*г*). Подобные примесные уровни, на которые могут переходить электроны валентной зоны, называются *акцепторными*, а полупроводник — *дырочным полупроводником* или *полупроводником p-типа.*

Примесные уровни могут располагаться как вблизи зоны проводимости или валентной зоны (*мелкие уровни*), так и далеко от границ указанных зон (*глубокие уровни*), причем глубоких уровней может быть несколько при одном типе примесных атомов. Значительное увеличение концентрации примесных атомов приводит к тому, что примесная зона перекрывается с разрешенной зоной, в результате чего практически не требуется затраты энергии для ионизации примеси.

§ 8.4. ОСОБЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Уровни Тамма. Кристаллы имеют конечную протяженность и наличие поверхности нарушает строгую периодичность атомов. Это приводит к изменению зонной структуры вблизи поверхности кристалла и появлению добавочных локальных приповерхностных энергетических уровней в запрещенной зоне. К такому выводу пришел И. Е. Тамм, рассматривая ограниченную по длине цепочку прямоугольных потенциальных ям (модель Кронига—Пенни), на концах которой высота потенциальных барьеров изменяется по сравнению с барьерами внутри цепочки. В трехмерном кристалле *уровни Тамма* расщепляются в приповерхностную зону, причем волновые функции электронов, находящихся на приповерхностных уровнях, спадают по экспоненте от границы кристалла, так что электроны могут

удалиться от границы не более чем на величину постоянной решетки. Количество уровней Тамма соизмеримо с числом поверхностных атомов и составляет примерно 10^{19} на 1 м^2 поверхности. Это много меньше объемной плотности атомов, так что в целом зонная структура кристалла не изменяется.

Зонная диаграмма реальных кристаллов помимо таммовских уровней содержит в запрещенной зоне локальные донорные или акцепторные уровни, образованные поверхностными атомами посторонних веществ. Поверхностные энергетические уровни играют заметную роль в явлениях, протекающих на контактах полупроводников с металлами или другими полупроводниками, а также в тонкопленочных полупроводниковых приборах (см. § 9.7).

Ловушки. Зонные диаграммы реальных кристаллов содержат большое число локальных энергетических уровней в запрещенной зоне, связанных с дефектами решетки, которые способны захватывать электроны или дырки и выводить их из процесса электропроводности. Ловушки электронов вблизи зоны проводимости и дырок вблизи валентной зоны называются *центрами* (*уровнями*) *захвата*. При слабых тепловых возбуждениях они могут неоднократно обмениваться носителями заряда соответственно с зоной проводимости или валентной зоной.

Наряду с центрами захвата имеются уровни, расположенные ближе к середине запрещенной зоны, способные длительно удерживать электроны — до момента их рекомбинации с дырками. Электрон зоны проводимости, захваченный такой ловушкой, через некоторое время переходит на свободный уровень в валентную зону; таким образом, ловушка служит центром рекомбинации электронов и дырок.

***F*- и *V*-центры.** Дефекты решетки в ионных кристаллах, связанные с появлением вакансий положительных или отрицательных ионов, вызывают местное нарушение электронейтральности и создают избыток положительного или отрицательного заряда в месте образования вакансии. Поэтому вакантные узлы становятся ловушками для электронов или дырок. Возможны различные типы подобных дефектов, но наиболее распространены *F*-, *F'*- и *V*-центры.

Под *F-центром* понимают электрон, захваченный вакантным анионным узлом, появляющимся, например, при прогреве соли в парах щелочных металлов. В *F'-центрах* вакантный узел захватывает два электрона. Прогрев соли в парах галоидов вызывает появление вакантных катионных узлов, способных захватить дырки и образовать *V-центры* в кристалле.

Электроны и дырки находятся в потенциальных ямах, созданных полем ионов, окружающих вакансии, а следовательно, располагаются на дискретных энергетических уровнях и могут быть возбуждены внешним воздействием (например, квантами излучения) и переведены на более высокие уровни вплоть до отрыва от места локализации и превращения в свободные носители заряда.

F- и *V*-центры могут появляться также под действием рентгеновского излучения, гамма-лучей, света, при электролизе и т. д.

Поскольку они определяют полосу поглощения света в видимой (F-центры) и ультрафиолетовой (V-центры) частях спектра, их часто называют *центрами окрашивания*. Концентрация центров окрашивания может достигать 10^{25}—10^{27} м$^{-3}$. F'- и V-центры менее устойчивы, чем F-центры, и являются стабильными лишь при низких температурах.

Квазичастицы твердого тела. Система многих частиц, частным случаем которой является кристаллическая решетка, подвергается непрерывному возмущающему действию внешних сил, являющихся проявлением взаимодействия решетки с окружающей средой. Слабо возбужденное состояние кристалла может быть разложено на элементарные возбуждения, распространяющиеся вдоль решетки, причем свойства их подобны свойствам частиц, т. е. им можно приписать энергию и импульс. Изменение возбужденного состояния кристалла может быть описано как результат столкновения квазичастиц и изменения при этом их параметров (энергии, импульса, спинового момента). Название *квазичастица* подчеркивает отличие ее от обычных частиц, поскольку квазичастицы — результат взаимодействия большого числа реальных частиц, и в отсутствие этого взаимодействия они либо не существуют (фононы, магноны), либо превращаются в обычные частицы (например, электроны).

Уже было описано состояние возбужденного кристалла с помощью *фононов* в случае тепловых колебаний связанных между собой атомов или *магнонов* в системах связанных спиновых моментов. *Электрон* и *дырку*, движущихся по кристаллу и возмущающих систему атомов, также можно рассматривать как квазичастицы со свойствами, заметно отличающимися от свойств свободных электронов.

Заметим, что у квазичастиц твердого тела импульс может быть определен с точностью до величины, пропорциональной вектору обратной решетки, поэтому для описания поведения квазичастицы пользуются понятием *квазиимпульса*. Укажем еще три типа квазичастиц — *экситоны*, *поляроны* и *плазмоны*, которые играют важную роль в физических явлениях, протекающих в твердом теле.

Экситоны. Под экситоном понимают электрически нейтральное элементарное возбуждение в кристалле, обусловленное появлением пары связанных друг с другом электрона и дырки. Если энергия возбуждения электрона валентной зоны меньше ширины запрещенной зоны, то он не сможет перейти в зону проводимости, однако электрон способен удалиться от атома, оставаясь связанным силами притяжения с образовавшейся дыркой. Связанная пара электрон—дырка может перемещаться вдоль кристалла, но, будучи электрически нейтральной, не создает тока. В то же время такая пара, как и любая квазичастица, обладает энергией и квазиимпульсом. Движение экситонов вызывает перенос энергии в решетке.

Энергия экситона квантована и характеризуется набором дискретных квантовых чисел, энергетические уровни располагаются в запрещенной зоне (рис. 8.9), причем они не являются локальными, поскольку экситонное состояние соответствует возбуждению

всего кристалла. Увеличение энергии экситона сопровождается переходом на более высокие энергетические уровни, и при достаточной энергии электронно-дырочная пара разрывается с образованием свободных электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне.

При образовании экситонного состояния существенную роль играет величина связи между электроном и дыркой. Можно выделить две различные модели, соответствующие предельным случаям и достаточно хорошо изученные теоретически, — экситон Френкеля и экситон Ванье—Мотта.

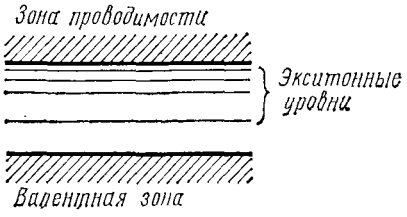


Рис. 8.9

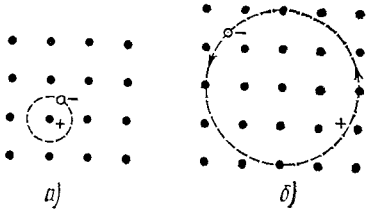


Рис. 8.10

Экситон Френкеля представляет собой сильно связанные электрон и дырку, расположенные в пределах одного узла решетки (рис. 8.10, *а*), так что для описания экситонного состояния можно пользоваться волновыми функциями изолированных атомов или молекул. Он образуется, как правило, в молекулярных кристаллах с сильной внутримолекулярной связью, для которой взаимодействие с другими молекулами можно рассматривать как слабое возмущение.

Движение экситона заключается не в перемещении зарядов, а в передаче возбуждения вдоль решетки. Электрон возбужденного атома переходит в невозбужденное состояние, а выделившаяся при этом энергия за счет резонансного взаимодействия мгновенных дипольных моментов атомов передается соседнему атому, который, в свою очередь, переходит в возбужденное состояние.

Экситон Ванье—Мотта, чаще наблюдаемый в полупроводниках, характеризуется большим расстоянием электрон — дырка (рис. 8.10, *б*), много бо́льшим постоянной решетки (в германии средний радиус экситона равен 14 нм). Энергия связи мала и зависит от взаимодействия большой совокупности молекул, т. е. от диэлектрической проницаемости вещества. Электрон и дырка вращаются синхронно вокруг общего центра масс по орбите, радиус которой определяется главным квантовым числом экситонного состояния. Энергетический спектр подобен спектру атома водорода.

В процессе хаотического перемещения по кристаллу экситон может взаимодействовать с другими квазичастицами или дефектами структуры. При этом изменяются его энергия и квазиимпульс. Экситонное состояние при столкновениях может быть разрушено. В результате либо образуются свободный электрон и дырка, либо испускается фотон, а избыточная энергия передается решетке. Среднее время жизни экситона составляет 10^{-8}—10^{-2} с. Движущийся

экситон может также быть захвачен одним из узлов или дефектов решетки и локализоваться в их области. Возможно объединение экситонов в комплексы с образованием экситонных молекул или ионов.

Экситонные уровни заметно влияют на спектр поглощения, а также на процессы, связанные с переносом энергии возбуждения в кристалле.

Поляроны. Движущиеся по кристаллу электроны или дырки своим полем смещают в противоположные стороны разноименные ионы и тем самым поляризуют кристалл, что в свою очередь изменяет условия движения электронов и дырок. Деформация решетки приводит к образованию потенциальной ямы, удерживающей электрон (дырку) в области локальной поляризации, следовательно, энергия такой системы квантована, а энергетические уровни находятся в запрещенной зоне ниже дна зоны проводимости. Движущийся заряд вместе с перемещающейся областью поляризации представляет собой квазичастицу — полярон. Особенностью полярона является большая эффективная масса (в сотни раз бóльшая массы электрона), а следовательно, малая подвижность.

Поскольку энергия полярона меньше энергии свободного электрона в среде, где отсутствует поляризация, в ряде веществ, например в окислах переходных металлов и полупроводниках с узкой зоной проводимости, электроны проводимости находятся именно в поляронном состоянии. Поляроны, созданные электроном и дыркой, могут объединяться в систему из двух связанных поляронов — «поляронный» экситон.

Плазмоны. Силы кулоновского взаимодействия между электронами спадают с расстоянием сравнительно медленно, так что практически все электроны проводимости связаны между собой. Поэтому в электронном газе кристалла возможно появление коллективных (плазменных) колебаний, квант которых был назван плазмоном.

Частота основной моды плазменных колебаний — *плазменная частота* ω_p — может быть вычислена следующим образом. Если предположить, что в результате некоторого случайного процесса электроны с концентрацией n будут смещены относительно решетки на расстояние x, то уравнение движения каждого электрона запишется в виде

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -e\mathscr{E} = -e\frac{P}{\varepsilon_0} = -\frac{e^2n}{\varepsilon_0}x, \tag{8.21}$$

где $P = enx$ — поляризованность, возникающая при смещении электронов относительно ионов и приводящая к появлению электрического поля $\mathscr{E}$, которое стремится возвратить электронный газ в равновесное состояние относительно ионов.

Выражение (8.21), переписанное в виде

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e^2n}{m_e\varepsilon_0}x = 0, \tag{8.22}$$

представляет собой уравнение гармонического осциллятора с частотой колебаний

$$\omega_p = \left(\frac{e^2 n}{m_e \varepsilon_0}\right)^{1/2}. \tag{8.23}$$

Частота ω_p имеет порядок 10^{16} с $^{-1}$. Энергия плазмона для различных твердых тел лежит в пределах 3—30 эВ, так что тепловое возбуждение плазменных колебаний невозможно. Для их возникновения необходимо проникновение в решетку потока электронов достаточно высоких энергий. При этом каждый электрон, двигаясь по кристаллу, может последовательно возбуждать несколько плазмонов.

Высокие значения энергии плазмонов обусловлены тем, что плазменные колебания представляют собой результат коррелированного движения большого числа электронов. Электроны, колеблющиеся с плазменной частотой, движутся столь быстро, что «не ощущают» периодического поля решетки, и в выражение (8.23) входит не эффективная масса, а масса свободного электрона.

В полупроводниках возможно появление двух мод плазменных колебаний. Высокочастотная мода определяется колебанием всех валентных электронов, тогда как в низкочастотной моде участвуют лишь электроны зоны проводимости. В последнем случае

$$\omega_p' = \left(\frac{e^2 n}{m_n^* \varepsilon_r \varepsilon_0}\right)^{1/2}. \tag{8.24}$$

Здесь n — концентрация электронов в зоне проводимости; m_n^* — эффективная масса. Величина $\hbar\omega_p'$ имеет порядок 0,01 эВ.

Вдоль границы металла и прилегающего к нему диэлектрика могут возбуждаться и распространяться поверхностные плазмоны с энергией, меньшей, чем у плазмонов в объеме. Частота их зависит от геометрии поверхности и свойств материала. Если относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрика ε_r', то частота поверхностных плазмонов

$$\omega_{ps} \approx \frac{\omega_p}{(1+\varepsilon_r')^{1/2}}. \tag{8.25}$$

В случае когда металл покрыт тонкой диэлектрической пленкой толщиной L, связь ω_{ps} с ω_p выражается соотношением

$$\omega_{ps} = \omega_p \left[\frac{\varepsilon_r' + \operatorname{th}(kL)}{2\varepsilon_r' + (1+\varepsilon_r'^2)\operatorname{th}(kL)}\right]^{1/2}, \tag{8.26}$$

где k — волновое число объемного плазмона.

При $kL \geqslant 2$ $\operatorname{th}(kL) \to 1$ и выражение (8.26) переходит в (8.25). Для границы с вакуумом $\omega_{ps} \approx \omega_p/\sqrt{2}$. Исследование поверхностных плазмонов позволяет получить информацию о диэлектрической проницаемости и толщине непроводящего слоя, покрывающего металл (например, оксида).

§ 8.5. СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Плотность квантовых состояний в энергетической зоне. Плотность квантовых состояний носителей заряда, т. е. число разрешенных состояний движения, приходящихся на единичный интервал энергий, может быть определена точно лишь у границ разрешенных зон, где зависимость энергии от импульса соответствует квадратичному закону: $E = p^2/2m^*$. Так как число состояний в пространстве импульсов, заключенное в интервале от p до $(p+dp)$, для единичного объема (с учетом спинов)

$$g(p)\,dp = 2\frac{4\pi p^2 dp}{h^3}, \tag{8.27}$$

то подставляя $p = (2m^*E)^{1/2}$ и $dp = (m^*/2E)^{1/2}\,dE$, получим число состояний в интервале энергий от E до $(E+dE)$:

$$g(E)\,dE = \frac{4\pi}{h^3}(2m^*)^{3/2}E^{1/2}dE. \tag{8.28}$$

В случае анизотропной эффективной массы носителей заряда в это выражение вместо m^* следует ввести так называемую *эффективную массу плотности состояния* $m_d^* = (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3}$, где m_1^*, m_2^* и m_3^* — главные значения тензора эффективной массы.

Энергии электронов в нижней части зоны проводимости и дырок в верхней части валентной зоны описываются выражениями

$$\left.\begin{aligned} E &= E_c + (p^2/2m_n^*), \\ E &= E_v - (p^2/2m_p^*), \end{aligned}\right\} \tag{8.29}$$

где E_c, E_v — энергии, соответствующие нижнему уровню зоны проводимости и верхнему уровню валентной зоны; m_n^* и m_p^* — эффективные массы электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне.

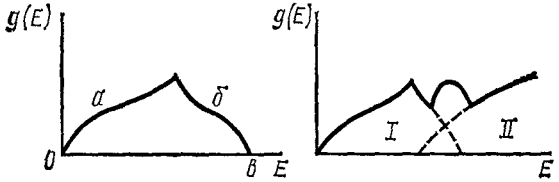


Рис. 8.11

С учетом выражений (8.28) и (8.29) плотность квантовых состояний электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны запишется в виде

$$\left.\begin{aligned} g(E) &= \frac{4\pi}{h^3}(2m_n^*)^{3/2}(E-E_c)^{1/2}, \\ g(E) &= \frac{4\pi}{h^3}(2m_p^*)^{3/2}(E_v-E)^{1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{8.30}$$

График $g(E)$ в пределах разрешенной зоны приведен на рис. 8.11. На участках $о-а$ и $б-в$ зависимость $g(E)$ описывается формула-

ми (8.30), в средней же части зоны точный вид графика $g(E)$ неизвестен. Здесь же показана зависимость $g(E)$ в случае перекрывания двух разрешенных зон.

Для нахождения количества свободных носителей заряда в кристалле следует рассмотреть распределение электронов по энергиям, которое определяется произведением плотности квантовых состояний $g(E)$ на функцию $f(E)$, показывающую степень заполнения электронами разрешенных состояний:

$$n(E)\,dE = g(E)\,f(E)\,dE. \qquad (8.31)$$

Здесь $n(E)\,dE$ — число электронов в единице объема с энергиями в пределах от E до $(E+dE)$.

Распределение электронов по энергиям в металле. Концентрация электронов в зоне проводимости металла превышает 10^{28} м$^{-3}$ и, следовательно, число электронов соизмеримо с числом разрешенных квантовых состояний. Электроны проводимости металла представляют собой сильно вырожденный газ и для определения $n(E)\,dE$ в формуле (8.31) следует пользоваться распределением Ферми—Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}}+1}, \qquad (8.32)$$

где E_F — энергия Ферми, или химический потенциал (свободная энергия системы в расчете на один электрон).

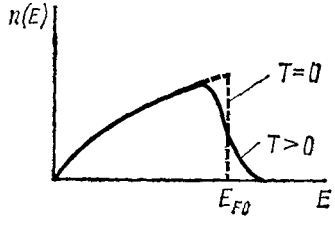


Рис. 8.12

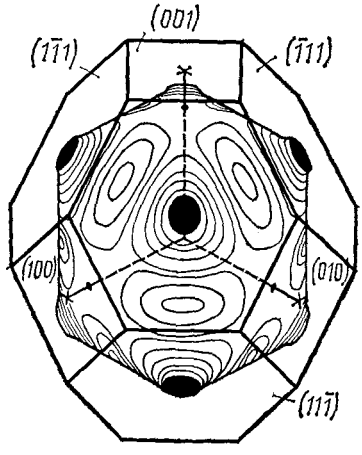


Рис. 8 13

С учетом вида функции Ферми—Дирака (см. рис. 5.3) распределение по энергиям электронов в зоне проводимости можно описать графиком рис. 8.12. При $T=0$ все энергетические уровни заполнены электронами, вплоть до некоторого уровня E_{F0} (уровня Ферми). С ростом температуры часть электронов переходит на уровни выше E_{F0} и правая граница функции $n(E)$ «расплывается», причем число вновь занятых состояний заметно отличается от нуля лишь при $E-E_{F0} < 3kT \ll E_{F0}$, т. е. тепловому возбуждению подвергается незначительная часть электронов. При этом положение уровня Ферми, определяемого при $T>0$ как уровень, при котором $f(E)=1/2$, слабо зависит от температуры.

Положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости может быть найдено из выражения

$$E_F = E_{F0}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_{F0}}\right)^2\right], \tag{8.33}$$

где

$$E_{F0} = E_F|_{T=0} = \frac{(3\pi^2\hbar^3 n)^{2/3}}{2m_n^*} \tag{8.34}$$

(n — концентрация электронов в зоне проводимости).

Поскольку $E_{F0} \approx 5$ эВ и $kT \ll E_{F0}$, положение уровня Ферми в металлах определяется лишь концентрацией свободных электронов и практически не изменяется с повышением температуры.

Поверхность Ферми. Анизотропия свойств кристаллической решетки сказывается и на величине энергии Ферми E_F, которая зависит от направления движения электрона. Поэтому для учета неравнозначности направлений в кристалле строят *поверхность Ферми* — изоэнергетическую поверхность в пространстве квазиимпульсов, описываемую уравнением $E(\mathbf{p}) = \text{const} = E_F$ и при $T = 0$ разделяющую в металле области занятых и свободных энергетических состояний.

В общем случае поверхность Ферми имеет сложный вид и не соответствует границам зоны Бриллюэна, однако она обладает центральной симметрией и периодична с периодом обратной решетки. Вдоль некоторых направлений поверхность Ферми может неполностью заполнять зону Бриллюэна (дырочные полупроводники) или выходить за ее границы (что соответствует появлению электронов проводимости). На рис. 8.13 показаны границы зоны Бриллюэна и поверхность Ферми для меди.

Вырожденные и невырожденные полупроводники. Если концентрация электронов в зоне проводимости или дырок в валентной зоне много меньше числа разрешенных состояний, то вероятность того, что две частицы окажутся одновременно в одном квантовом состоянии, мала́, и для описания их поведения можно не учитывать принципа Паули и пользоваться статистикой Максвелла — Больцмана. В этом случае полупроводник называется *невырожденным*. Однако при большой степени легирования концентрация носителей заряда настолько велика, что применение статистики Максвелла — Больцмана становится неправомерным. Полупроводник, в котором поведение свободных носителей заряда описывается статистикой Ферми — Дирака, является *вырожденным*.

Как было показано в гл. 5, условием перехода к невырожденному газу является выполнение неравенства $\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) \gg 1$, при котором распределение Ферми — Дирака сводится к распределению Максвелла — Больцмана. Можно показать, что это условие, в свою очередь, сводится к $\frac{n}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi m^* kT}\right)^{3/2} \ll 1$, т. е. вырождение определяется концентрацией свободных носителей заряда и температурой.

При комнатной температуре концентрация должна быть значительно меньше 10^{25} м$^{-3}$ для того, чтобы полупроводник можно было считать невырожденным. Обычно концентрация носителей заряда в полупроводниках не превышает 10^{18}—10^{24} м$^{-3}$, однако в сильно легированных полупроводниках она может достигать 10^{27} м$^{-3}$.

Заметим, что поскольку концентрация электронов в зоне проводимости металла превышает 10^{28} м$^{-3}$, вырождение электронного газа может быть снято лишь при $T > 7 \cdot 10^4$ К, так что электронный газ металлов всегда является вырожденным.

Концентрация носителей заряда в собственных полупроводниках. Для определения концентрации электронов в зоне проводимости собственного полупроводника необходимо проинтегрировать выражение (8.31) в пределах энергий, соответствующих границам этой зоны. При этом для невырожденного электронного газа можно пользоваться статистикой Максвелла—Больцмана:

$$n = \int_{E_c}^{E_2} n(E)\,dE = \int_{E_c}^{E_2} g(E) f(E)\,dE = \int_{E_c}^{E_2} \frac{4\pi}{h^3}(2m_n^*)^{3/2}(E - E_c)^{1/2} e^{-\frac{E - E_F}{kT}} dE. \tag{8.35}$$

Поскольку экспоненциальный член подынтегрального выражения быстро спадает с ростом энергии, верхний предел может быть заменен на ∞, и после взятия интеграла получим

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}, \tag{8.36}$$

где $N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ — *эффективная плотность состояний в зоне проводимости.*

Аналогичный расчет для дырок в валентной зоне дает

$$p = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}}, \tag{8.37}$$

где $N_v = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ — *эффективная плотность состояний в валентной зоне* (отметим, что при расчете концентрации дырок вместо $f(E)$ необходимо пользоваться функцией $1 - f(E)$, так как она определяет вероятность того, что энергетический уровень не занят электроном, а следовательно, описывает статистику дырок). При комнатной температуре для германия $N_c = 10^{25}$ м$^{-3}$, $N_v = 6 \cdot 10^{25}$ м$^{-3}$.

В состоянии равновесия концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне равны ($n = p$). Отсюда можно найти положение уровня Ферми. Приравняв выражения (8.36) и (8.37), получим

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}. \tag{8.38}$$

При $T = 0$ $E_F = E_{F0} = (E_c + E_v)/2$, т. е. уровень Ферми расположен в середине запрещенной зоны. С ростом температуры он

приближается к зоне проводимости, поскольку, как правило, $m_p^* > m_n^*$. Обычно это смещение незначительно, однако у антимонида индия $m_p^*/m_n^* \approx 10$ и при $T > 450$ К уровень Ферми входит в зону проводимости, а полупроводник переходит в вырожденное состояние. Подстановка (8.38) в (8.36) приводит к выражению

$$n = p = (N_c N_v)^{1/2} \mathrm{e}^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}}, \qquad (8.39)$$

где $\Delta E_g = E_c - E_v$ — ширина запрещенной зоны.

Для германия ширина запрещенной зоны $\Delta E_g = 0{,}72$ эВ, а концентрация носителей заряда при комнатной температуре $n = p \approx \approx 10^{19}$ м$^{-3}$. Соответственно для кремния $\Delta E_g = 1{,}21$ эВ и $n = p \approx \approx 10^{16}$ м$^{-3}$.

Концентрация носителей заряда в примесных полупроводниках. Концентрация электронов в зоне проводимости донорного полупроводника определяется в первую очередь концентрацией примесных атомов, поскольку энергия активации в донорном полупроводнике значительно меньше, чем в собственном ($\Delta E_d \ll \Delta E_g$). При низких температурах именно донорные уровни являются поставщиками электронов в зону проводимости и лишь при достаточно высоких температурах может начаться переход электронов из валентной зоны. Рассуждения, аналогичные приведенным ранее, позволяют сделать вывод о том, что при $T = 0$ уровень Ферми донорного полупроводника расположен посередине между донорными уровнями и дном зоны проводимости.

Повышение температуры приводит к термическому возбуждению примесей и переходу электронов, локализованных на донорных уровнях, в зону проводимости. Концентрация электронов проводимости возрастает по закону

$$n = (N_d N_c)^{1/2} \mathrm{e}^{-\frac{\Delta E_d}{2kT}}, \qquad (8.40)$$

где N_d — концентрация донорных уровней; ΔE_d — разность энергии между дном зоны проводимости и донорным уровнем (*энергия активации*).

Дальнейшее повышение температуры вызывает постепенное истощение донорных уровней, и поведение донорного полупроводника становится аналогичным поведению собственного полупроводника, при котором приток электронов в зону проводимости обеспечивается за счет валентной зоны [формула (8.39)], а уровень Ферми располагается посередине запрещенной зоны.

Более строго положение уровня Ферми может быть найдено из условия электронейтральности незаряженного тела, в соответствии с которым в любой части объема суммарный заряд равен нулю. Следовательно, для донорного полупроводника концентрация электронов в зоне проводимости n равна сумме концентрации дырок в валентной зоне p и положительно заряженных ионов доноров N_d^+. Если учесть, что $N_d^+ = N_d - n_d$, где n_d — концентрация электронов на донорных уровнях, то условие электронейтральности запишется

в виде $n=p+(N_d-n_d)$. Подставив сюда выражения для концентрации электронов и дырок, с учетом функций распределения получим уравнение относительно уровня Ферми, которое может быть решено для частных случаев. При низких температурах

$$E_F=E_c-\frac{\Delta E_d}{2}+kT\ln\left[\frac{N_d h^3}{2\,(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}\right]^{1/2}. \qquad (8.41)$$

Третий член в правой части этого выражения с ростом температуры изменяет знак, поэтому уровень Ферми, расположенный при $T=0$ ниже зоны проводимости на $\Delta E_d/2$, с повышением температуры начинает смещаться сначала к зоне проводимости, а затем к валентной зоне. На рис. 8.14 и 8.15, *а* представлены зависимости от температуры концентрации электронов в зоне проводимости и положения уровня Ферми.

Участок *а—б* на рис. 8.14 соответствует увеличению концентрации электронов проводимости за счет донорных примесей. При $T_1=\frac{\Delta E_d}{k\ln(N_c/N_d)}$ (температуре насыщения) все электроны донорных уровней переходят в зону проводимости и дальнейший рост числа носителей заряда прекращается, поскольку энергии теплового движения недостаточно для перевода электронов из валентной

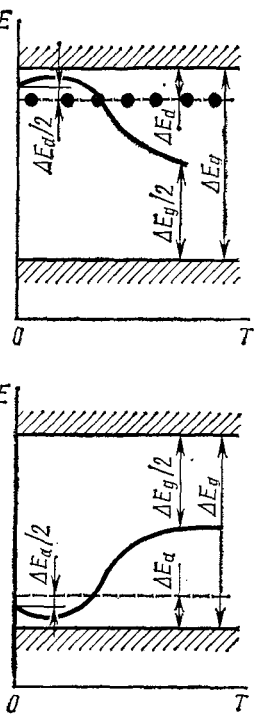


Рис. 8.15

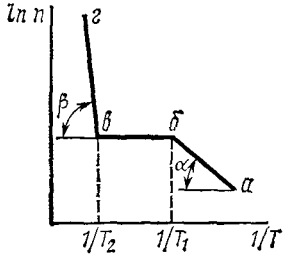


Рис. 8.14

зоны. При этом $n=N_d$. Увеличение n начинается при более высоких температурах $\left(T_2=\frac{\Delta E_g}{k\ln(N_c N_v/N_d^2)}\right)$, когда электроны валентной зоны могут преодолеть запрещенную зону и перейти в зону проводимости аналогично тому, как это происходит в собственном полупроводнике (участок *в—г*). Соответственно $\operatorname{tg}\alpha=\Delta E_d/2k$ и $\operatorname{tg}\beta=\Delta E_g/2k$.

Рассмотрение поведения дырок в акцепторных полупроводниках приводит к аналогичным зависимостям. Концентрация дырок в ва-

лентной зоне

$$p=(N_aN_c)^{1/2}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta E_a}{2kT}}, \qquad (8.42)$$

где N_a — концентрация акцепторных уровней; ΔE_a — разность энергии между акцепторным уровнем и валентной зоной (энергия активации).

При $T=0$ уровень Ферми расположен посередине между акцепторными уровнями и верхним уровнем валентной зоны и с ростом температуры смещается сначала к валентной зоне, а затем к середине запрещенной зоны (рис. 8.15, б).

Помимо *основных носителей заряда* — электронов в донорном полупроводнике и дырок в акцепторном полупроводнике — всегда имеется некоторое количество *неосновных носителей заряда* — дырок в донорном и электронов — в акцепторном полупроводниках, причем можно показать, что при постоянной температуре в одном и том же невырожденном полупроводнике произведение концентрации основных и неосновных носителей заряда есть постоянная величина, не зависящая от типа и концентрации примесей и равная квадрату концентрации электронов в этом же полупроводнике в отсутствие примесей, т. е. $np=n_i^2$ (закон действующих масс). Увеличение концентрации примеси и рост числа основных носителей заряда вызывают пропорциональное уменьшение количества неосновных носителей заряда.

В ряде полупроводниковых приборов используются кристаллы, в которые введены одновременно донорная и акцепторная примеси. При этом положение уровня Ферми определяется соотношением концентраций примесных атомов. При добавлении акцепторной примеси в донорный полупроводник уровень Ферми смещается к валентной зоне, поскольку донорные уровни обедняются за счет электронов, опустившихся на акцепторные уровни. При равенстве концентраций донорных и акцепторных примесей происходит их взаимная компенсация и уровень Ферми располагается посередине запрещенной зоны. С дальнейшим увеличением концентрации акцепторов он смещается в область между акцепторными уровнями и валентной зоной.

Значительное увеличение концентрации примеси (сильное легирование) приводит к вырождению полупроводника. По мере увеличения концентрации донорной примеси уровень Ферми смещается в донорном полупроводнике к зоне проводимости. Условно считают, что полупроводник становится вырожденным, когда уровень Ферми располагается ниже зоны проводимости не более чем на kT. Концентрация электронов, подчиняющихся теперь статистике Ферми — Дирака, определяется вместо выражения (8.35) интегралом

$$n=\int_{E_c}^{\infty}\frac{\frac{4\pi}{h^3}(2m_n^*)^{3/2}(E-E_c)^{1/2}}{\mathrm{e}^{\frac{E-E_\mathrm{F}}{kT}}+1}\,dE,$$

или

$$n = \frac{2N_c}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{1+e^{x-\mu}} = N_c F_{1/2}(\mu), \tag{8.43}$$

где

$$x = (E - E_c)/kT, \quad \mu = (E_F - E_c)/kT.$$

Значения интеграла $F_{1/2}(\mu) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{1+e^{x-\mu}}$, называемого интегралом Ферми порядка 1/2, могут быть найдены из специальных таблиц.

При сильном вырождении, когда уровень Ферми смещается в зону проводимости ($E_F - E_c \geqslant 5kT$), его положение практически не зависит от температуры, как и в металле, и для уровня Ферми справедливы формулы (8.33) и (8.34), если отсчет энергии ведется от дна зоны проводимости. Формулу (8.34) можно вывести из (8.43), если использовать приближенное значение интеграла Ферми. Для вырожденного полупроводника не выполняется условие $np = n_i^2$, и можно показать, что

$$\frac{np}{n_i^2} \approx \frac{F_{1/2}\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right)}. \tag{8.44}$$

Квазиуровни Ферми. Понятие уровня Ферми справедливо для электронного газа, находящегося в тепловом равновесии с кристаллической решеткой. Однако энергетический спектр электронов может быть изменен под действием внешних возбуждающих факторов, таких, как облучение светом, рентгеновское излучение, сильное электрическое поле, инжекция носителей заряда через границу кристалла, бомбардировка заряженными частицами. Концентрация становится выше равновесной за счет избыточных носителей заряда, называемых *неравновесными носителями*, причем энергия их может оказаться много большей средней тепловой энергии.

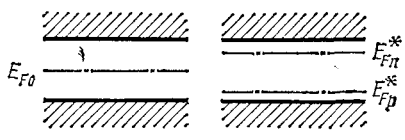


Рис. 8.16

В процессе столкновений с атомами решетки неравновесные носители заряда за очень малый промежуток времени ($\sim 10^{-10}$ с) выравнивают свою энергию с энергией равновесных носителей заряда и начинают подчиняться статистике, свойственной данному телу. Неравновесными они остаются лишь с точки зрения избыточной концентрации. Для нахождения общей концентрации носителей заряда в теле при наличии нетеплового возбуждения можно пользоваться формулами (8.36) и (8.37), однако уровень Ферми должен быть заменен *квазиуровнем Ферми*, значения которого для электронов

и дырок различны. В случае избыточной концентрации квазиуровень Ферми для электронов выше равновесного уровня Ферми, для дырок — ниже (рис. 8.16). Чем выше концентрация неравновесных носителей заряда, тем дальше отстоят квазиуровни от уровня Ферми.

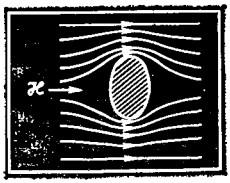
Полная концентрация электронов и дырок n' и p' связана с равновесной концентрацией n и p выражениями

$$\begin{aligned} n' &= n \exp\left(\frac{E^*_{Fn} - E_F}{kT}\right), \\ p' &= p \exp\left(\frac{E_F - E^*_{Fp}}{kT}\right), \end{aligned} \tag{8.45}$$

где E^*_{Fn} и E^*_{Fp} — квазиуровни Ферми для электронов и дырок.

Теперь уже для невырожденного полупроводника не выполняется закон действующих масс. Действительно,

$$\frac{n'p'}{np} = \exp\left(\frac{E^*_{Fn} - E^*_{Fp}}{kT}\right). \tag{8.46}$$



ГЛАВА 9

КИНЕТИЧЕСКИЕ, КОНТАКТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

§ 9.1. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА. РАССЕЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛЕ

Функция распределения. В системах, состоящих из большого числа частиц, под влиянием внешних воздействий (например, электрического и магнитного полей или градиента температуры) нарушается термодинамическое равновесие и возникают явления переноса или кинетические явления, заключающиеся в появлении упорядоченного, направленного движения частиц.

Система частиц подчиняется законам статистической физики и ее параметры являются средними статистическими величинами, определяемыми из функции распределения частиц в системе. При появлении внешних возмущающих факторов система частиц переходит из равновесного в неравновесное состояние и, как следствие этого, возникают явления переноса.

Движение частицы характеризуется в данный момент времени t тремя координатами x, y, z и тремя составляющими импульса p_x, p_y, p_z, и его можно представить точкой в условном шестимерном пространстве с осями x, y, z, p_x, p_y, p_z (*фазовом пространстве*). Для описания поведения частиц вводят *функцию распределения* $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Произведение $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ на элемент фазового объема $d\Gamma = d\mathbf{p}\, d\mathbf{r} = dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz$ определяет вероятность того, что в момент времени t частица имеет координаты в пределах $\mathbf{r} \div \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ и импульс в пределах $\mathbf{p} \div \mathbf{p} + d\mathbf{p}$, т. е. точка, характеризующая состояние частицы (*фазовая точка*), находится в пределах фазового объема $d\Gamma$. Поскольку частица с достоверностью находится в фазовом пространстве, выполняется условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{V} f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)\, d\Gamma = 1, \qquad (9.1)$$

где V — объем, занимаемый системой частиц.

При постоянстве внешнего возбуждения система частиц через некоторое время переходит в неравновесное стационарное состояние, а при снятии возбуждения — в равновесное состояние за счет релаксационных процессов. В последнем случае функция распределения стремится к одной из известных равновесных функций распределения (Максвелла — Больцмана, Ферми — Дирака или Бозе—Эйнштейна в зависимости от типа частиц).

Дальнейшее рассмотрение будет относиться к электронному газу в кристаллической решетке. С учетом соотношения неопределенностей $d\Gamma = dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz \geqslant h^3$ минимальный элемент фазового объема равен h^3, и в нем могут находиться в соответствии с принципом запрета Паули фазовые точки не более двух электронов с противоположными спинами. Следовательно, в элементе $d\Gamma$ содержится $2\frac{d\Gamma}{h^3}$ различных квантовых состояний, причем функция распределения выражает вероятность занятости каждого состояния.

Переходя от импульса к волновому вектору $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar} = \frac{2\pi\mathbf{p}}{h}$, получим число квантовых состояний в фазовом объеме $d\Gamma$:

$$2\frac{d\Gamma}{h^3} = 2\frac{dk_x\, dk_y\, dk_z\, dx\, dy\, dz\, h^3}{h^3\,(2\pi)^3} = \frac{1}{4\pi^3}\, dk_x\, dk_y\, dk_z = \frac{1}{4\pi^3}\, d\mathbf{k}\, d\mathbf{r}. \quad (9.2)$$

Выразив импульс через волновой вектор в функции распределения, можно найти количество электронов в пределах элемента фазового объема $d\Gamma$. Для этого число квантовых состояний следует умножить на вероятность их заполнения, т. е. на функцию распределения:

$$dn = \frac{1}{4\pi^3} f(\mathbf{k},\ \mathbf{r},\ t)\, d\mathbf{k}\, d\mathbf{r}. \quad (9.3)$$

Здесь dn — число частиц с координатами $\mathbf{r} \div \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ и импульсами $\hbar\,(\mathbf{k} \div \mathbf{k} + d\mathbf{k})$.

Кинетическое уравнение. Количество электронов в пределах элемента $d\Gamma$ может измениться с течением времени. Во-первых, электроны могут покинуть объем $dxdydz$ или войти в него, двигаясь с постоянной скоростью $\mathbf{v}$ без воздействия внешних сил. Во-вторых, электроны могут войти в объем $dk_x\, dk_y\, dk_z$ или выйти из него, ускоряясь или замедляясь внешними полями. В-третьих, при столкновениях электронов в решетке изменяются их скорость и направление движения, а следовательно, число электронов в элементе $d\Gamma$.

Полная производная функции распределения по времени

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}}\frac{d\mathbf{k}}{dt}. \quad (9.4)$$

Учитывая, что $\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}$ и $\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}_\Sigma$, где $\mathbf{F}_\Sigma$ — сила, действующая на электрон, получим

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}_\Sigma\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}}. \quad (9.5)$$

Величины $\partial f/\partial \mathbf{r} = \nabla_{\mathbf{r}} f$ и $\partial f/\partial \mathbf{k} = \nabla_{\mathbf{k}} f$ представляют собой градиенты функции f в пространстве координат и пространстве волновых векторов, или k-пространстве (с осями k_x, k_y, k_z).

Согласно теореме Лиувилля об инвариантности фазового объема системы фазовое пространство может быть отождествлено с воображаемой несжимаемой фазовой жидкостью постоянной плотности, так что при движении фазовый объем, занимаемый любой частью этой жидкости, остается неизменным. Иными словами, при движении частицы в фазовом пространстве выполняется равенство $df/dt = 0$, и, следовательно,

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = \mathbf{v}\nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}_{\Sigma}\nabla_{\mathbf{k}} f. \tag{9.6}$$

Величина $\mathbf{F}_{\Sigma}$ представляет собой сумму сил $\mathbf{F}$, действующих со стороны внешнего поля, и сил взаимодействия (столкновения) с неоднородностями кристалла $\mathbf{F}_c$, приводящих к рассеянию потока электронов:

$$\mathbf{F}_{\Sigma} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_c, \tag{9.7}$$

где

$$\mathbf{F} = -e\{\bar{\mathcal{E}} + [\mathbf{v}\mathbf{B}_0]\}. \tag{9.8}$$

Производную $\partial f/\partial t$ можно записать в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{пол}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}}. \tag{9.9}$$

Подставив (9.9) и (7) в (9.6), получим

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{пол}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = -\mathbf{v}\nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}\nabla_{\mathbf{k}} f - \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}_c\nabla_{\mathbf{k}} f. \tag{9.10}$$

Уравнение (9.10) называется *кинетическим уравнением Больцмана*. Величина

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{пол}} = -\mathbf{v}\nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}\nabla_{\mathbf{k}} f \tag{9.11}$$

характеризует влияние внешних сил на систему частиц и называется *полевым членом уравнения*. Процессы столкновения описываются так называемым *интегралом столкновений*:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = -\frac{1}{\hbar}\mathbf{F}_c\nabla_{\mathbf{k}} f. \tag{9.12}$$

Соответствующий вывод дает следующее выражение для интеграла столкновений в предположении квазинепрерывности энергетических состояний:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = \frac{1}{4\pi^3}\int\limits_{(V_{\text{Б}})} \{w(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f(\mathbf{k}')[1 - f(\mathbf{k})] - w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') f(\mathbf{k})[1 - f(\mathbf{k}')]\}\, d\mathbf{k}', \tag{9.13}$$

где $w(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ — вероятность перехода электрона в процессе столкновений в единицу времени из состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ в состояние с волновым вектором $\mathbf{k}'$; $w(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ — вероятность обратного перехода; $V_Б$ — объем зоны Бриллюэна.

Подстановка (9.13) в кинетическое уравнение делает его интегро-дифференциальным относительно f и в общем виде неразрешимым, поэтому обычно рассматривают конкретные задачи и вводят упрощающие предположения.

Считается, что внешнее поле много меньше внутреннего поля в кристалле, поэтому отклонение неравновесной функции распределения от равновесной невелико и с прекращением действия внешних сил, когда полевой член обращается в нуль, скорость перехода к равновесному состоянию пропорциональна разности неравновесной и равновесной функций распределения:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{ст} = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{k})}, \tag{9.14}$$

где τ — коэффициент пропорциональности.

Решение уравнения (9.14) дает:

$$f - f_0 = (f - f_0)_{t=0}\, e^{-t/\tau}. \tag{9.15}$$

Из (9.15) видно, что после прекращения внешнего возбуждения неравновесная функция распределения стремится к равновесной по экспоненциальному закону с постоянной времени τ, называемой *временем релаксации*. Можно считать, что в среднем система пребывает в неравновесном состоянии в течение времени τ после снятия возбуждения. Поскольку равновесие в системе устанавливается в результате столкновений и каждой частице достаточно лишь несколько столкновений для перехода в равновесное состояние, время релаксации по порядку величины равно времени свободного пробега частицы. Следует отметить, что введение понятия о времени релаксации допустимо лишь для упругих столкновений.

Допустим, что при не очень больших напряженностях внешних полей процессы столкновений и величина τ не зависят от $\mathbf{F}$; кроме того, среда, в которой движутся электроны, однородна и функция распределения не зависит от $\mathbf{r}$.

Вывод, проведенный с учетом сделанных предположений, приводит к выражению

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \frac{1}{4\pi^3} \int\limits_{(V_Б)} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}')(1 - \cos\theta)\, d\mathbf{k}', \tag{9.16}$$

где θ — угол рассеяния электрона в результате столкновения (между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$).

Заметим, что кинетическое уравнение учитывает лишь парные столкновения частиц и справедливо в предположении, что средняя длина свободного пробега частиц больше длины волны де Бройля. Кроме того, накладывается ограничение на величину напряженности

магнитного поля, с тем чтобы оно не оказывало заметного влияния на рассеяние частиц.

Электропроводность невырожденного и вырожденного электронного газа. Решение кинетического уравнения Больцмана позволяет рассчитать многие процессы, связанные с движением электронов в кристалле, — электропроводность, теплопроводность, эффект Холла, термо-э.д.с. и т. д.

Рассмотрим движение электронного газа в кристалле под действием постоянного однородного электрического поля $\bar{\mathscr{E}}$. Для определения плотности тока необходимо умножить количество электронов dn в элементе фазового объема на заряд и скорость электрона и проинтегрировать по всем значениям $\mathbf{k}$, т. е. по объему зоны Бриллюэна:

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int\limits_{(V_Б)} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k})\, d\mathbf{k}. \tag{9.17}$$

Поскольку рассматривается установившийся стационарный процесс, зависимость от времени из (9.17) исключена. Обозначим разность между неравновесной и равновесной функциями распределения в виде $f_1 = f - f_0$. Для стационарного состояния $\partial f/\partial t = 0$. Следовательно,

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{пол}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = -\frac{f_1(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}. \tag{9.18}$$

Сила, действующая на электрон с эффективной массой m_n^*, $\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\bar{\mathscr{E}}$, а энергия электрона в нижней части зоны проводимости $E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_n^*}$. Поскольку f не зависит от $\mathbf{r}$, пространственный градиент равен нулю ($\nabla_{\mathbf{r}} f = 0$), следовательно,

$$(\partial f/\partial t)_{\text{пол}} = -\frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \nabla_{\mathbf{k}} f = \frac{1}{\hbar} e\bar{\mathscr{E}} \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \frac{e\hbar}{m_n^*} \frac{\partial f}{\partial E} \mathbf{k}\bar{\mathscr{E}}. \tag{9.19}$$

Заменив в (9.17) функцию f на $f_0 + f_1$, получим сумму двух интегралов, причем

$$\int\limits_{(V_Б)} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f_0(\mathbf{k})\, d\mathbf{k} = 0, \tag{9.20}$$

так как подынтегральная функция нечетная, а пределы интегрирования симметричны. Физически это означает, что в равновесной системе не может возникнуть ток. Теперь выражение (9.17) сводится к виду

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int\limits_{(V_Б)} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f_1(\mathbf{k})\, d\mathbf{k} = -\frac{e}{4\pi^3} \int\limits_{(V_Б)} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \tau(\mathbf{k}) \times$$
$$\times \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{пол}} d\mathbf{k} = -\frac{e^2\hbar}{4\pi^3 m_n^{*2}} \int\limits_{(V_Б)} \tau(\mathbf{k}) \frac{\partial f}{\partial E} (\mathbf{k}\bar{\mathscr{E}})\, \mathbf{k}\, d\mathbf{k}. \tag{9.21}$$

При выводе уравнения (9.21) использовано равенство $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_n^*}$.

Поскольку неравновесная функция f мало отличается от равновесной функции f_0, в (9.21) с хорошим приближением можно заменить $\partial f/\partial E$ на $\partial f_0/\partial E$.

Для невырожденного электронного газа в полупроводнике $f_0(E) = \exp\left(-\frac{E-E_F}{kT}\right)$, а концентрация электронов в зоне проводимости $n = N_c \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right)$ при отсчете энергии от дна зоны проводимости. Отсюда $\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{n}{N_c kT}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$. Подставив $\partial f_0/\partial E$ в (9.21) и проведя математические преобразования, придем к окончательному выражению для плотности тока:

$$\mathbf{j} = \frac{e^2 n \langle\tau\rangle \bar{\mathcal{E}}}{m_n^*} = en\mu_n \bar{\mathcal{E}}, \tag{9.22}$$

где $\mu_n = e\langle\tau\rangle/m_n^*$ — *подвижность электронов* (скорость дрейфа в электрическом поле единичной напряженности); $\langle\tau\rangle$ — усредненное время релаксации:

$$\langle\tau\rangle = \frac{\int_0^\infty \tau(E)\, E^{3/2} e^{-E/kT} dE}{\int_0^\infty E^{3/2} e^{-E/kT} dE} \tag{9.23}$$

(при изотропном рассеянии τ зависит лишь от значения k т. е. от энергии).

Выражение (9.22) представляет собой закон Ома в дифференциальной форме $\mathbf{j} = \sigma\bar{\mathcal{E}}$, где σ — удельная электрическая проводимость:

$$\sigma = en\mu_n = \frac{e^2 n \langle\tau\rangle}{m_n^*}. \tag{9.24}$$

В общем случае неизотропного кристалла эффективная масса m_n^* является тензорной величиной, и вектор плотности тока, строго говоря, не коллинеарен вектору напряженности внешнего поля, а закон Ома должен быть записан в тензорной форме.

Рассуждения, проведенные при выводе формулы (9.24), справедливы как для электронов проводимости, так и для дырок. Для дырочного полупроводника

$$\sigma = ep\mu_p = \frac{e^2 p \langle\tau'\rangle}{m_p^*}, \tag{9.25}$$

где $\langle\tau'\rangle$ — время релаксации дырок.

Если электропроводность осуществляется носителями заряда двух знаков, то

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p. \tag{9.26}$$

Для вырожденного электронного газа в металле или в сильно легированном полупроводнике $f_0(E) = \left(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1\right)^{-1}$. В случае достаточно сильного вырождения $\partial f_0/\partial E = 0$ при всех значениях энергии за исключением области вблизи уровня Ферми, где производная близка к дельта-функции:

$$\partial f_0/\partial E \approx -\delta(E - E_F). \tag{9.27}$$

Подставив (9.27) в (9.21), получим

$$\mathbf{j} = \frac{e^2 n\tau(E_F)}{m_n^*}\bar{\mathcal{E}}, \tag{9.28}$$

где $\tau(E_F)$ — время релаксации электронов с энергией, близкой к E_F.

Выражение для проводимости совпадает с (9.24), но вместо $\langle\tau\rangle$ в него входит $\tau(E_F)$:

$$\sigma = en\mu_n = \frac{e^2 n\tau(E_F)}{m_n^*}. \tag{9.29}$$

Действительно, в вырожденном газе возбуждению могут подвергаться лишь электроны части энергетического спектра, близкой к уровню Ферми, и именно они определяют электропроводность.

Рассеяние носителей заряда в кристалле. Зависимость времени релаксации τ от энергии электрона определяется конкретным механизмом рассеяния, в свою очередь зависящим от вида центров рассеяния в кристалле. Дебройлевская длина волны медленных электронов — носителей заряда — много больше постоянной решетки, поэтому поток электронов не может рассеиваться в идеальном кристалле, для которого проводимость стремилась бы к бесконечности. В реальных кристаллах центрами рассеяния служат дефекты структуры, расстояние между которыми соизмеримо с длиной волны электрона.

Расчет времени релаксации для каждого типа дефектов представляет определенные трудности и довольно громоздок. Опуская подробные выкладки, приведем лишь зависимости подвижности носителей заряда в кристалле от температуры, рассчитанные для различных механизмов рассеяния.

При рассеянии тепловыми колебаниями решетки $\mu \sim T^{-3/2}$ для невырожденного газа и $\mu \sim T^{-1}$ для вырожденного газа. При рассеянии на ионизированных примесях $\mu \sim T^{3/2}$. Рассеяние на нейтральных атомах примеси в кристалле практически не зависит от температуры.

При наличии нескольких различных типов дефектов в твердом теле время релаксации определяется из выражения

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}, \tag{9.30}$$

где τ_i — время релаксации в кристалле с i-м типом дефектов.

При этом подвижность

$$\mu = \frac{e}{m^*} \left\langle \frac{1}{\sum_i \frac{1}{\tau_i}} \right\rangle, \tag{9.31}$$

однако с достаточным приближением можно считать, что

$$\mu = \left(\sum_i \frac{1}{\mu_i} \right)^{-1}, \tag{9.32}$$

где μ_i — подвижность носителей заряда в кристалле с i-м типом дефектов.

В невырожденных примесных полупроводниках зависимость подвижности от температуры может быть качественно описана графиком рис. 9.1. При высоких температурах преобладает рассеяние носителей заряда тепловыми колебаниями решетки и $\mu \sim T^{-3/2}$, при низких температурах определяющим является рассеяние на ионах примеси и $\mu \sim T^{3/2}$.

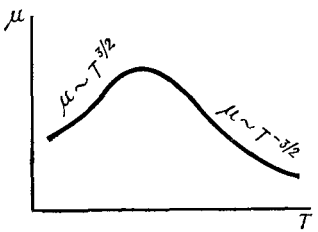


Рис. 9.1

Результаты расчетов указывают также на зависимость подвижности от эффективной массы носителей заряда. Увеличение эффективной массы приводит к уменьшению подвижности и, поскольку эффективная масса дырок больше эффективной массы электронов, подвижность дырок обычно меньше подвижности электронов.

§ 9.2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Металлы. Удельное электрическое сопротивление металла в соответствии с правилом Маттисена может быть представлено в виде суммы $\rho = \rho_0 + \rho_1$, где ρ_0 — удельное сопротивление, связанное с наличием дефектов в решетке металла (при небольшой концентрации примесей не зависит от T); ρ_1 — удельное сопротивление, связанное с рассеянием электронов тепловыми колебаниями решетки.

Проводимость вырожденного электронного газа определяется формулой (9.29). Подставляя сюда $\mu \sim T^{-1}$, получим $\rho = 1/\sigma \sim T$. Эта зависимость хорошо подтверждается экспериментом при $T \gg \Theta_D$. Точный квантовомеханический расчет для $T \ll \Theta_D$ дает $\rho \sim T^5$. При низких температурах, близких к температуре абсолютного нуля, ρ определяется ρ_0 ($\rho_0/\rho_1 \approx 10^2 \div 10^3$) и зависит от концентрации при-

месей, поэтому сопротивление металлов остается конечным при $T \to 0$ К (рис. 9.2).

Введение примеси в чистый металл повышает ρ_0, даже если это примесь металла с большой проводимостью, например серебра. Сопротивление сплавов, как правило, превышает сопротивление чистых металлов в силу меньшей упорядоченности кристаллической решетки.

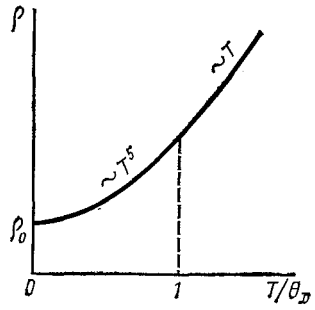


Рис. 9.2

Наконец, имеется ряд веществ, называемых *полуметаллами*, с проводимостью в $10^2 - 10^4$ раз меньшей, чем у большинства проводников. К ним относятся Bi, As, Sb и некоторые другие элементы. Сравнительно низкая проводимость связана у них с очень слабым перекрытием заполненной и свободной энергетических зон, в результате лишь небольшое количество электронов переходит в верхнюю свободную зону и участвует в электропроводности. Например, у Bi в электропроводности принимает участие лишь один электрон на 10^3 атомов. Удельное сопротивление полуметаллов обычно составляет $10^{-4} - 10^{-6}$ Ом·м.

Часто к полуметаллам относят и вырожденные полупроводники с большой концентрацией примеси (свыше 10^{24} м$^{-3}$), при которой примесная зона перекрывается с зоной проводимости. В этом случае полупроводники ведут себя подобно металлам с не очень большой проводимостью, однако при больших температурах их поведение заметно отличается за счет возбуждения электронов валентной зоны и возникновения собственной проводимости.

Собственные полупроводники. Основное отличие электропроводности полупроводника от электропроводности металла состоит в необходимости внешнего возбуждения (теплового, светового и т. п.). Энергия возбуждения должна превышать энергию активации данного полупроводника (ΔE_g для собственного и ΔE_d или ΔE_a для примесного). Электропроводность собственного полупроводника называется *собственной электропроводностью*. Возбуждение электронов валентной зоны и перевод их в зону проводимости создают два типа носителей заряда в полупроводнике — электроны проводимости и дырки. В соответствии с (9.26) можно записать:

$$\sigma_c = en_i\mu_n + ep\mu_p = en_i(\mu_n + \mu_p), \tag{9.33}$$

где n_i — концентрация электронов в зоне проводимости, равная концентрации дырок в валентной зоне.

Подставив выражение (8.39) в (9.26) и обозначив σ_0 коэффициент перед экспонентой, получим

$$\sigma_c = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}}. \tag{9.34}$$

Величина σ_0 зависит от вида полупроводника и слабо изменяется с повышением температуры. Прологарифмировав (9.34), при-

дем к линейной зависимости $\ln\sigma_c$ от $1/T$ (рис. 9.3):

$$\ln\sigma_c = \ln\sigma_0 - \frac{\Delta E_g}{2kT}. \qquad (9.35)$$

Из графика $\ln\sigma_c = f(1/T)$ можно найти $\ln\sigma_0$ и ширину запрещенной зоны полупроводника $\Delta E_g = 2k\,\mathrm{tg}\,\alpha$. При более строгом расчете следует учесть, что ширина запрещенной зоны несколько уменьшается с ростом T.

Подвижность носителей заряда в полупроводниках примерно в 10^2 раз выше, чем в металлах, а концентрация электронного газа в 10^9 раз ниже, так что проводимость полупроводников ниже про-

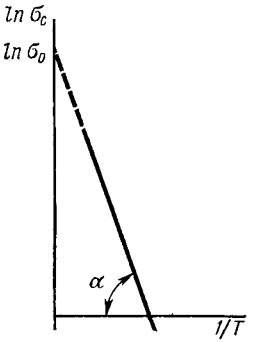


Рис. 9.3

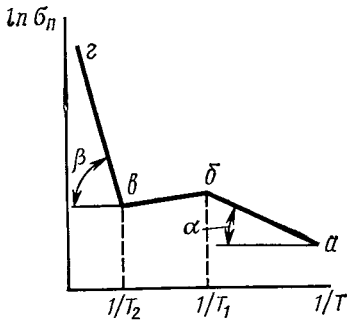


Рис. 9.4

водимости металлов примерно в 10^7 раз. При $T = 300$ К собственная проводимость равна 2,1 См/м для Ge и $2\cdot10^{-3}$ См/м для Si, тогда как $\sigma_{Ag} = 6{,}3\cdot10^7$ См/м, $\sigma_{Cu} = 5{,}6\cdot10^7$ См/м.

Примесные полупроводники. Проводимость примесного полупроводника $\sigma_п$ связана с концентрацией носителей заряда (электронов или дырок) $n_п$ и их подвижностью $\mu_п$ выражением $\sigma_п = en_п\mu_п$, поэтому температурную зависимость $\sigma_п$ можно представить из анализа графиков рис. 8.14 и 9.1.

При повышении температуры вплоть до $T = T_1$ (см. рис. 8.14) концентрация носителей заряда возрастает по экспоненте, тогда как подвижность изменяется лишь по степенно́му закону ($\sim T^{-3/2}$ при малых концентрациях примеси или $\sim T^{3/2}$ при больших концентрациях примеси) и зависимостью $\mu_п$ от T можно пренебречь. Тогда

$$\sigma_п = \sigma_{п0} e^{-\frac{\Delta E_п}{2kT}}, \qquad (9.36)$$

где $\Delta E_п = \Delta E_d$ или ΔE_a, и график $\ln\sigma_п = f(1/T)$ будет представлять прямую линию (участок $а$—$б$ на рис. 9.4), причем $\mathrm{tg}\,\alpha = \Delta E_п/2k$. После истощения примесных уровней ($T_1 < T < T_2$) концентрация свободных носителей заряда не изменяется и зависимость $\sigma_п(T)$ определяется лишь температурной зависимостью подвижности. С ростом температуры на участке $б$—$в$ проводимость уменьшается, так как $\mu_п \sim T^{-3/2}$. Однако при больших концентрациях примеси,

когда начинает сказываться рассеяние на ионизированных атомах, для которого подвижность пропорциональна $T^{3/2}$, наклон участка *б—в* уменьшается или даже может измениться на противоположный, т. е. $\sigma_п$ будет возрастать при повышении температуры.

При $T > T_2$ проводимость снова возрастает по экспоненциальному закону за счет собственной проводимости полупроводника (участок *в—г*); $\sigma_п \approx \sigma_c = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}}$ и $\operatorname{tg}\beta = \frac{\Delta E_g}{2k}$.

Следует отметить существенное различие в механизмах электропроводности полупроводников и металлов. С ростом температуры число возбужденных носителей заряда металла практически не меняется и электропроводность определяется процессами рассеяния, т. е. подвижностью электронов, которая падает за счет увеличения рассеяния на тепловых колебаниях решетки. Электропроводность полупроводников определяется в первую очередь резким увеличением числа свободных носителей заряда при повышении температуры поэтому, несмотря на усиление тепловых колебаний решетки, σ быстро возрастает.

§ 9.3. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Явление сверхпроводимости. Явление *сверхпроводимости* (Камерлинг—Оннес, 1911) заключается в скачкообразном падении до нуля сопротивления некоторых веществ при снижении температуры ниже некоторой критической величины T_c (рис. 9.5). Максимальную *кри-*

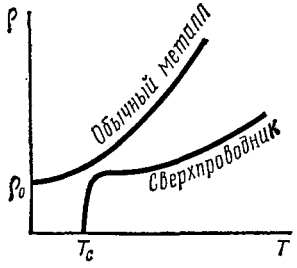


Рис. 9.5

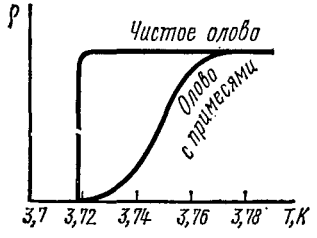


Рис. 9.6

тическую температуру среди чистых металлов имеет технеций (11,2 К), среди сплавов—твердый раствор соединений Nb_3Al и Nb_3Ge (20,05 К).

Свойством сверхпроводимости обладают около половины металлов и несколько сотен сплавов. Одновалентные металлы, ферромагнетики, а также металлы, которые при комнатных температурах являются хорошими проводниками, по-видимому, не обладают сверхпроводимостью. Сверхпроводящие сплавы не обязательно состоят из сверхпроводящих металлов, более того, в их состав могут входить полупроводники (например, GeTe, $SrTiO_3$). При обычных температурах

проводимость сверхпроводников ниже, чем у несверхпроводящих металлов.

Сверхпроводящие свойства зависят от типа кристаллической структуры. Изменение типа решетки, например при больших давлениях, может перевести вещество из обычного в сверхпроводящее состояние. Критические температуры изотопов элементов, переходящих в сверхпроводящее состояние (T_{ci}), связаны с массами изотопов M_{ai} соотношением $T_{ci}(M_{ai})^{1/2} = \text{const}$ (*изотопический эффект*). Введение примеси в сверхпроводник уменьшает резкость перехода в сверхпроводящее состояние (рис. 9.6).

Регистрация сверхпроводящих свойств кристалла осуществляется либо измерением падения напряжения на образце, которое обращается в нуль при $T < T_c$, либо наблюдением за магнитным полем, создаваемым током в сверхпроводнике. Если сверхпроводник выполнен в виде замкнутого контура, то после индуцирования в нем тока I_0 с помощью внешнего магнитного поля ток в контуре должен затухать по закону $I(t) = I_0 e^{-\frac{R}{L}t}$, где R — сопротивление; L — индуктивность контура. Измеряя зависимость от времени магнитного поля, создаваемого током в контуре, можно определить $I(t)$ и, следовательно, R. Результаты исследования показывают, что удельное сопротивление вещества в сверхпроводящем состоянии, по крайней мере, меньше 10^{-25} Ом·м.

Теория БКШ. Удовлетворительное объяснение свойств сверхпроводников было дано с помощью взаимно дополняющих друг друга теорий: теории, развитой Бардиным, Купером, Шриффером и Н. Н. Боголюбовым (*теория БКШ*), а также теории, в разработку которой внесли большой вклад В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, А. А. Абрикосов и Л. П. Горьков. Указанные теории достаточно сложны и основаны на громоздком математическом аппарате, поэтому здесь приводятся лишь основные положения теории БКШ.

При низких температурах сопротивление металла определяется рассеянием электронов на неоднородностях кристаллической решетки. Акт рассеяния вызывает локальное смещение ионов решетки полем электрона и появление нормального колебания в решетке, т. е. фонона, который распространяется по кристаллу и может быть поглощен вторым электроном. Между электронами, обменивающимися фононами, могут, как было показано Фрёлихом, возникнуть силы притяжения, превышающие кулоновские силы отталкивания и приводящие к объединению электронов в пары (*куперовские пары*), причем энергия пары связанных электронов меньше энергии свободных электронов на величину энергии связи.

Наибольшую вероятность объединения в пары имеют электроны, импульсы и спины которых равны и антипараллельны, а энергии близки к E_F. Образуются как бы молекулы из двух электронов, обладающие равными нулю импульсом и спином. Следовательно, куперовские пары являются бозонами и собираются (конденсируются) в упорядоченный, связанный коллектив на одном энергетическом уровне, лежащем ниже уровня Ферми на величину Δ.

Пространственная корреляция между электронами осуществляется в пределах расстояния ξ, называемого *длиной когерентности*. Это усредненное минимальное расстояние, на котором проявляется фононное притяжение. Величина ξ определяет минимальный размер области, в пределах которой возможны существенные изменения в степени упорядоченности объединившихся в пары электронов (в частности, изменение их концентрации).

Пространственная протяженность волновой функции одной пары электронов порядка ξ, и если рассматривать пару как связанную молекулу (что является довольно грубым приближением), то длину когерентности ξ можно также принять за пространственную протяженность одной пары электронов.

Длина когерентности в чистых сверхпроводниках ξ_0 порядка 10^{-6} м. При наличии примесей она уменьшается по закону $\xi = (\xi_0 \Lambda_e)^{1/2}$, где Λ_e — длина свободного пробега электронов. В то же время расстояние между парами порядка 10^{-8} м, так что внутри объема ξ^3 лежат центры масс примерно 10^7 пар электронов, волновые функции которых перекрываются, следовательно, пары не изолированы друг от друга, а связаны, упорядочены.

На диаграмме распределения по энергиям плотности состояний электронов (рис. 9.7) появляется *энергетическая щель*, ширина 2Δ которой определяется силами взаимодействия между всеми коллективизированными парами и значительно больше энергии связи одной пары, поэтому пара электронов, движущаяся в кристалле, не может возбудиться, т. е. получить энергию от решетки. Иными словами, пары электронов не рассеиваются решеткой, их полный импульс не изменяется и $\rho = 0$. С приложением внешнего электрического поля суммарный импульс пар становится несколько отличным от нуля и в сверхпроводнике возникает электрический ток. Однако

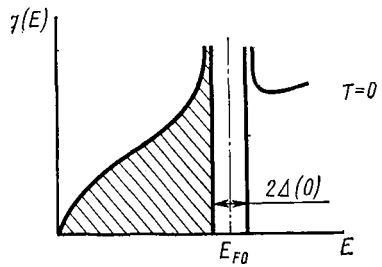


Рис. 9.7

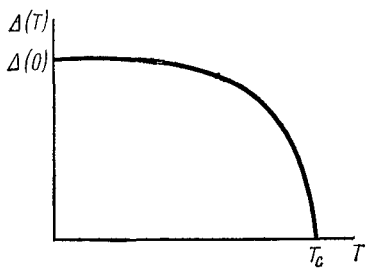


Рис. 9.8

изменившаяся функция распределения по составляющим импульса не может быть возвращена к симметричной за счет столкновений, поэтому ток будет протекать не затухая.

Наряду со связанными куперовскими парами в кристалле при $0 < T < T_c$ имеется некоторое количество несвязанных электронов на уровнях выше $E_F + \Delta$, которые ведут себя как обычные электроны

проводимости. Распределение Ферми записывается для них в виде

$$f(E)=\left[\exp\left(\frac{E'}{kT}\right)+1\right]^{-1}, \qquad (9.37)$$

где $E'=(E^2+\Delta^2)^{1/2}$, E — энергия, отсчитываемая от уровня Ферми.

Поскольку $\Delta > kT$, величина $f(E)$ мала́ и, следовательно, мала концентрация несвязанных электронов.

При $T=0$ ширина энергетической щели $2\Delta(0)=3{,}52kT_c$. С ростом температуры кристалла усиливаются колебательные движения атомов, появляются фононы с энергиями, способными разрушить пары и уменьшить упорядоченность системы электронов. Одновременно затрудняется распространение фононов между электронами пары. Все это, как показывает расчет, приводит к уменьшению ширины щели, и при $T=T_c$ величина $\Delta(T)$ обращается в нуль (рис. 9.8). Одновременно разрушаются упорядоченные куперовские пары, и электронный газ переходит в обычное состояние.

Вещества с высокой проводимостью, как правило, обладают слабым электрон-фононным взаимодействием, поэтому у них не образуются куперовские пары и не возникает сверхпроводимость.

Согласно теории БКШ энергия связи электронов за счет обмена фононами, а следовательно, и T_c пропорциональны дебаевской температуре Θ_D, которая, в свою очередь, зависит от среднего атомного веса и плотности вещества. Этим объясняется изотопический эффект, наблюдаемый у большинства сверхпроводников.

Отсутствие обмена энергией куперовских пар с решеткой приводит к заметному падению теплопроводности при переходе в сверхпроводящее состояние. Теплопроводность свинца, например, при $T<T_c$ в 100 раз меньше, чем при комнатной температуре.

Анизотропия кристаллов проявляется и в сверхпроводимости. Величина Δ зависит от кристаллографического направления и колеблется в пределах 10—20%.

Магнитные свойства сверхпроводников. При переходе в сверхпроводящее состояние магнитное поле вытесняется из сверхпроводника (рис. 9.9), который становится идеальным диамагнетиком (*эффект Мейсснера*). Внешнее магнитное поле индуцирует на поверхности сверхпроводника токи, которые, в свою очередь, создают магнитное поле, полностью компенсирующее внешнее поле во всем объеме тела. Магнитное поле сосредоточивается в тонком слое у поверхности сверхпроводника и спадает по экспоненциальному закону $B(r)=B_0e^{-r/\lambda}$, где B_0 — индукция поля у поверхности; r — расстояние, отсчитываемое от поверхности в глубь тела; λ — параметр, называемый глубиной проникновения (расстояние, на котором поле спадает в e раз).

С ростом температуры выше $0{,}8T_c$ параметр λ начинает увеличиваться и достигает бесконечности при $T=T_c$, при этом поле проникает в весь объем тела. Зависимость $\lambda(T)$ описывается выражением

$$\lambda=\lambda_0[1-(T/T_c)^4]^{-1/2}, \qquad (9.38)$$

где $\lambda_0=\lambda|_{T=0}$ (порядка $5\cdot10^{-8}$ м).

Увеличение напряженности внешнего магнитного поля до критического значения $\mathcal{H}_c$ приводит к разрушению сверхпроводящего состояния. Величина $\mathcal{H}_c$ зависит от температуры по закону

$$\mathcal{H}_c(T) = \mathcal{H}_0[1 - 1{,}06\,(T/T_c)^2] \tag{9.39}$$

вблизи $T = 0$ К и

$$\mathcal{H}_c(T) = 1{,}73\mathcal{H}_0(1 - T/T_c) \tag{9.40}$$

вблизи T_c, где $\mathcal{H}_0$ — критическая напряженность при $T = 0$ (рис. 9.10, *а*).

Магнитные свойства существенно зависят от типа сверхпроводника. Различают *сверхпроводники первого и второго родов*. Сверхпроводниками первого рода являются чистые металлы (кроме Nb),

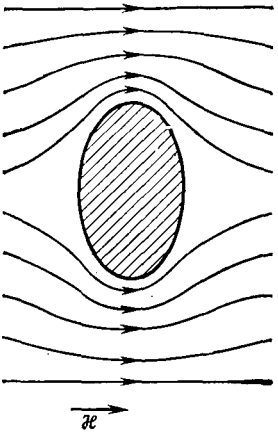


Рис. 9.9

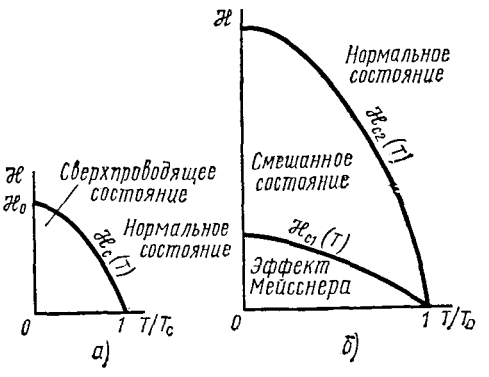


Рис. 9.10

сверхпроводниками второго рода — металлы с достаточным количеством дефектов (примесей, дислокаций и др.), а также различные соединения и сплавы. Тип сверхпроводника зависит от соотношения длины когерентности (размера пары) ξ и глубины проникновения поля λ. У сверхпроводников первого рода $\varkappa = \lambda/\xi < 1/\sqrt{2}$, у сверхпроводников второго рода $\varkappa > 1/\sqrt{2}$ ($\varkappa$ — параметр Гинзбурга — Ландау).

Оба типа сверхпроводников по-разному ведут себя в магнитном поле вблизи критической напряженности. С ростом напряженности магнитного поля при $T < T_c$ сверхпроводник первого рода скачком переходит в нормальное состояние как только $\mathcal{H}$ сравняется с $\mathcal{H}_c$. При этом в образцах цилиндрической формы этот переход происходит одновременно по всему объему тела, если поле параллельно оси. В телах более сложной формы или при неоднородном поле с ростом $\mathcal{H}$ сначала появляются микроскопические области нормального состояния с размерами порядка 1 мм (в точках, где выполняется условие $\mathcal{H} = \mathcal{H}_c$), чередующиеся со сверхпроводящими областями —

так называемое *промежуточное состояние*,—и лишь при $\mathscr{H}=\mathscr{H}_c$ для всего кристалла сверхпроводник полностью переходит в нормальное состояние.

В сверхпроводниках второго рода при увеличении напряженности магнитного поля переход в нормальное состояние происходит постепенно в интервале напряженностей от $\mathscr{H}_{c1}$ до $\mathscr{H}_{c2}$, в пределах которого одновременно существуют сверхпроводящая и нормальная фазы вещества (*смешанное состояние*). Температурная зависимость нижней $\mathscr{H}_{c1}$ и верхней $\mathscr{H}_{c2}$ критических напряженностей приведена на рис. 9.10, *б*.

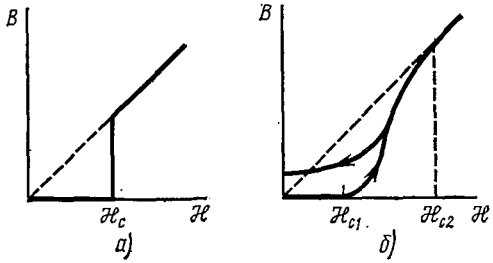


Рис. 9.11

При $\mathscr{H}>\mathscr{H}_{c1}$ магнитное поле начинает проникать в кристалл в виде тонких нитей, окруженных вихрями сверхпроводящего тока, каждая из которых несет квант магнитного потока $\frac{h}{2e}=2{,}07\cdot10^{-15}$ Вб.

Слоистая структура сверхпроводников была подтверждена экспериментально методом порошковых фигур. Радиус нити порядка ξ, поле спадает на расстоянии λ от нити, т. е. захватывает значительные участки сверхпроводника. С ростом $\mathscr{H}$ концентрация нитей увеличивается, они сближаются и при $\mathscr{H}=\mathscr{H}_{c2}$, когда расстояние между нитями становится порядка λ, сверхпроводник полностью переходит в нормальное состояние.

На рис. 9.11 показаны зависимости индукции поля в сверхпроводнике от напряженности внешнего поля (кривые намагничивания). В сверхпроводнике первого рода индукция равна нулю вплоть до $\mathscr{H}=\mathscr{H}_c$ и затем скачком возрастает в связи с переходом сверхпроводника в нормальное состояние (рис. 9.11, *а*). В сверхпроводнике второго рода этот переход постепенен и происходит на участке $\mathscr{H}_{c1}-\mathscr{H}_{c2}$ (рис. 9.11, *б*). При наличии многоатомных дефектов в решетке, главным образом дислокаций, кривая имеет гистерезисный характер, поскольку дефекты препятствуют выходу нитей магнитного поля из сверхпроводника при уменьшении $\mathscr{H}$.

Сверхпроводящее состояние может быть разрушено магнитным полем тока в сверхпроводнике, если этот ток больше критического значения I_c. Для цилиндрических образцов чистого металла выполняется правило Сильсби—ток I_c равен току, при котором поле, создаваемое им, равно $\mathscr{H}_c$. Для образцов малых размеров (пленок, проволок), а также сплавов поле, создаваемое током I_c, существенно отличается от $\mathscr{H}_c$ и сильно зависит от дефектов структуры. С ростом несовершенства кристаллов сверхпроводников второго рода критический ток увеличивается.

Использование сверхпроводников в виде тонких (менее 500 нм) пленок приводит к заметному росту критической напряженности

магнитного поля, если оно направлено параллельно поверхности пленки.

Измерение ширины энергетической щели. Величину энергетической щели можно определить, измеряя поглощение излучения сверхпроводником, которое начинается при $h\nu \geqslant 2\Delta$. Действительно, было обнаружено интенсивное поглощение электромагнитного излучения

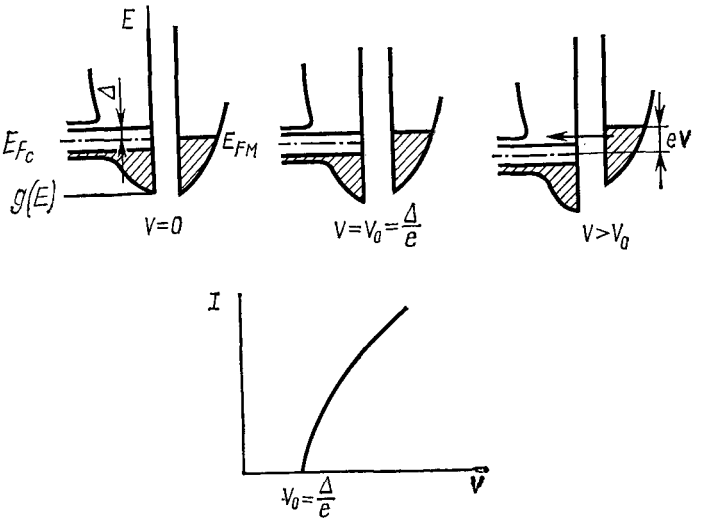


Рис. 9.12

на частотах $10^{11}-10^{12}$ Гц, что соответствует ширине щели около 10^{-4} эВ, т. е. порядка kT_c. Однако точные измерения были затруднены тем, что указанный диапазон частот приходится на далекую инфракрасную область спектра.

Значительно более точные результаты дало измерение туннельного эффекта между сверхпроводником и нормальным металлом или между двумя сверхпроводниками через тонкую окисную пленку (*эффект Живера*). Вольт-амперная характеристика контакта сверхпроводник — диэлектрик — металл и энергетические диаграммы приведены на рис. 9.12. В состоянии равновесия уровни Ферми металла E_{FM} и сверхпроводника E_{Fc} одинаковы. Обмена электронами сквозь окисную пленку за счет туннельного эффекта нет, поскольку электроны должны переходить на свободные энергетические уровни, расположенные на той же высоте, а как следует из рисунка, такие уровни отсутствуют. Однако при подаче на сверхпроводник положительного напряжения V все энергетические уровни в нем снизятся на eV и напротив уровня Ферми металла окажутся свободные энергетические уровни сверхпроводника, на которые смогут перейти в результате туннельного эффекта электроны проводимости металла. Поэтому, начиная с разности потенциалов $V_0 = \Delta/e$, через контакт

начнет протекать ток. Следовательно, точка начала возрастания тока на вольт-амперной характеристике соответствует V_0, и по ней можно найти Δ.

Эффекты Джозефсона. В 1962 г. Б. Джозефсоном были открыты два новых эффекта в сверхпроводниках, послужившие основой для создания ряда особо точных электронных приборов. Было показано, что с приведением в контакт двух сверхпроводников через слой диэлектрика толщиной менее 1 нм между ними начнет протекать ток в отсутствие внешней разности потенциалов (*стационарный эффект Джозефсона*).

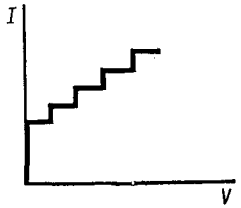


Рис. 9.13

Когда ток сквозь контакт превысит некоторую критическую величину I_0, на контакте появится разность потенциалов V_1, при этом ток начнет осциллировать с частотой $\nu = 2eV_1/h = 483{,}6 \cdot 10^6\, V_1$ МГц (*нестационарный эффект Джозефсона*). Одновременно возникнет генерация монохроматичного и когерентного электромагнитного излучения малой мощности (порядка 10^{-12} Вт) на частотах $10^4 - 10^5$ МГц.

При облучении контакта СВЧ-сигналом с частотой ν на вольт-амперной характеристике появляются скачки тока (рис. 9.13) при напряжениях V_n, для которых выполняется условие $2eV_n = nh\nu$ ($n = 1, 2, 3, \ldots$). Тем самым осуществляется детектирование внешнего излучения с порогом чувствительности до 10^{-14} Вт, что на два порядка лучше, чем для любого детектора в субмиллиметровой области спектра.

Эффекты Джозефсона являются проявлением чисто квантовомеханических процессов в твердых телах. Куперовская пара электронов характеризуется волновой функцией, определяющей вероятность расположения центра масс пары. Поскольку у всех пар одинаковые импульсы, одинаковы и длины волн де Бройля. Кроме того, равны фазы волновых функций, что является следствием строгой упорядоченности пар. Иными словами, волновые функции куперовских пар совпадают; движение всех пар в кристалле идентично и может быть описано одной волновой функцией $\psi = Ce^{i\varphi}$, где $|\psi|^2$ определяет плотность электронных пар. Скорость пар и ток в сверхпроводнике пропорциональны градиенту фазы волновой функции ($I \sim \nabla\varphi$).

В сверхпроводнике между отдельными его точками разность фаз волновой функции строго фиксирована, что свидетельствует о наличии дальнего порядка в расположении пар. На границе кристалла волновая функция быстро спадает, но если расстояние до второго сверхпроводника менее 1 нм, то ψ-функции обоих тел перекрываются и в месте перекрытия возникает разность фаз, поскольку фазы волновых функций в обоих сверхпроводниках различны. Разность фаз $\Delta\varphi$ служит источником стационарного джозефсоновского тока $I = I_0 \sin\Delta\varphi$, где I_0 — критический ток (~ 100 мА), определяемый сопротивлением перехода R при $T > T_c$ и сильно за-

висящий от внешнего магнитного поля:

$$I_0 = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta(T)}{eR} \operatorname{th} \frac{\Delta(T)}{2kT}. \qquad (9.41)$$

При подключении внешнего источника и уменьшении сопротивления нагрузки в цепи питания ток I будет возрастать (одновременно увеличивается $\Delta\varphi$) и при $I = I_0$, когда $\Delta\varphi = \pi/2$, сверхпроводимость диэлектрика разрушится, а на переходе появится разность потенциалов V_1 в несколько милливольт. Расчет показывает, что при этом разность фаз в каждой точке перехода становится переменной во времени величиной, подчиняющейся условию $\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} V_1$, что приводит к появлению переменного тока. Между сверхпроводниками происходит туннельный обмен парами, но поскольку энергия пары при туннельном переходе не должна изменяться, избыток энергии, получаемый за счет разности потенциалов V_1, излучается в виде кванта $h\nu = 2eV_1$ (энергия кванта $2eV_1$, так как заряд пары равен $2e$).

Джозефсоновские переходы изготовляют напылением на стеклянную подложку пленки сверхпроводника (например, олова), окислением ее и последующим напылением второй пленки.

Использование сверхпроводящих свойств веществ. Явление сверхпроводимости находит все более широкое применение в технике. Этому способствуют, во-первых, возрастающая потребность в создании сверхмощных магнитов и линий передач и, во-вторых, разработка совершенной и экономичной аппаратуры для получения низких температур.

Основное внимание обращено на сверхпроводники второго рода с высокой критической температурой и большими значениями критического тока, позволяющими использовать их в мощных трансформаторах (до 10^6 кВт), а также для получения сверхсильных магнитных полей в исследовательских установках. Наиболее известен Nb_3Sn ($T_c = 18{,}05$ K, $\mathcal{H}_{c2} \approx 1{,}6 \cdot 10^7$ А/м), пропускающий токи плотностью до 10^9 А/м^2. В сверхпроводящих магнитах с обмотками из Nb_3Sn получены поля до 10^7 А/м. Находят применение также сплавы Nb—Zr, Nb—Ti, Nb—Zr—Ti и др. Разработаны проекты линий передачи большой мощности по сверхпроводящим кабелям.

Эффект Мейсснера в сверхпроводниках позволяет создавать магнитные экраны, а также сверхпроводящие подшипники без трения в электромоторах и гироскопах. Можно разрабатывать высокочувствительные болометры в инфракрасном диапазоне (с чувствительностью до 10^{-12} Вт), основанные на большой крутизне изменения сопротивления $d\rho/dT$ при критических температурах в сверхпроводниках первого рода. В вычислительной технике используются высокоскоростные (до 10^{-9} с) сверхпроводящие переключатели—криотроны, представляющие собой две проволоки (или пленки) с разными величинами напряженностей критических полей. Слабым током, пропускаемым сквозь проволоку с большой величиной $\mathcal{H}_c$, можно создавать магнитное поле, переводящее провод с меньшим значением

$\mathcal{H}_c$ из сверхпроводящего в нормальное состояние, и, следовательно, управлять протекающим по нему током.

Открытие эффектов Джозефсона привело к созданию ряда точных электронных устройств, в частности детекторов излучения в инфракрасном диапазоне, СВЧ-генераторов малого объема ($\sim 10^{-13}$ м^3) в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах с мощностью, которая, по-видимому, будет повышена до 10 мкВт, высокой чистотой спектра, широким диапазоном частот и простым механизмом перестройки. Возможно также создание переключателей в логических схемах, высокочувствительных магнитометров (с использованием зависимости I_0 от $\mathcal{H}$), гальванометров, смесителей частоты и т. д. Исследование нестационарного эффекта Джозефсона позволило из соотношения $h\nu = 2eV_1$ впервые с большой точностью (до 10^{-3}%) определить отношение h/e.

Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Основным препятствием к широкому применению сверхпроводящих веществ является необходимость эксплуатации устройств при температурах жидкого гелия, что создает большие технические трудности и не всегда оправдано экономически. Появление сверхпроводников с критическими температурами, близкими к комнатным, привело бы к коренному перевороту в электротехнике.

При фононном механизме образования электронных пар критическая температура $T_c \approx 0{,}1\ \Theta_D$ и, поскольку $\Theta_D \approx 100 \div 400$ К, T_c не может превышать 40 К. Одним из последних достижений здесь является получение сплава на основе ниобия с критической температурой $T_c = 23$ К, который может работать уже в атмосфере жидкого водорода, имеющего температуру кипения 20,3 К.

Для заметного повышения критической температуры необходимо синтезирование структур, в которых образование электронных пар не было бы связано с обменом фононами. Теория таких структур разработана, однако практическая реализация является пока проблематичной. В частности, предлагается создать условия, при которых образование электронных пар происходило бы за счет обмена экситонами, имеющими более высокие по сравнению с фононами предельные частоты колебаний и, следовательно, более высокий эквивалент дебаевской температуры ($\Theta_D \approx 10^3 \div 10^5$ К) Перспективной является предложенная В. Л. Гинзбургом структура типа «сэндвич», в которой слои диэлектрика чередуются с тонкими (1—3 нм) слоями металла, а движение экситонов в диэлектрике способствует образованию в металле электронных пар. Предлагается также использовать полимерные цепочки — длинные сверхпроводящие молекулы, вдоль осей которых движутся электроны проводимости, а силы притяжения между ними обеспечиваются колебаниями электронов в боковых ответвлениях цепочки. При этом T_c повышается до 2400 К. Однако малая устойчивость подобной структуры вызывает сомнения в возможности ее реализации.

§ 9.4. ПОЛУПРОВОДНИКИ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Закон Ома для полупроводника (9.22), утверждающий пропорциональность плотности тока напряженности приложенного электрического поля, был выведен в предположении независимости концентрации носителей заряда и времени релаксации (а следовательно, подвижности) от величины $\mathscr{E}$. Однако это справедливо лишь для сравнительно слабых полей. При достаточно больших напряженностях поля концентрация и подвижность носителей заряда становятся функциями $\mathscr{E}$ и закон Ома не соблюдается. Помимо этого при определенных условиях могут возникнуть неустойчивые состояния, приводящие к появлению колебаний тока в полупроводнике.

Зависимость подвижности носителей заряда от напряженности внешнего электрического поля. Время релаксации, приближенно равное среднему времени свободного пробега частицы, может быть определено как отношение средней длины свободного пробега электрона между двумя столкновениями к его средней скорости:

$$\langle\tau\rangle = \langle\Lambda_e\rangle / \langle v\rangle. \tag{9.42}$$

В свою очередь скорость электрона v складывается из скорости теплового движения v_0 и дрейфовой скорости $v_{др} = \mu_n \mathscr{E}$, приобретенной под действием электрического поля. В слабых полях $v_{др} \ll v_0$, и влияние поля на величину $\langle\tau\rangle$, а следовательно, на подвижность носителей заряда, незначительно. Однако с ростом напряженности поля $\mathscr{E}$ энергия $e\mathscr{E}\langle\Lambda_e\rangle$, запасенная электроном на длине свободного пробега, заметно возрастает и при некотором значении $\mathscr{E} = \mathscr{E}_{кр}$ становится равной средней энергии теплового движения:

$$e\mathscr{E}_{кр}\langle\Lambda_e\rangle = \frac{3}{2} kT. \tag{9.43}$$

Напряженность критического поля (В/м), определяемая из (9.43),

$$\mathscr{E}_{кр} = \frac{3}{2} \frac{kT}{e\langle\Lambda_e\rangle} \approx 10^6 \tag{9.44}$$

разграничивает области слабых и сильных полей, в которых характер движения электронов существенно различается. Напряженность критического поля зависит от типа полупроводника и концентрации примесей и заметно уменьшается с понижением температуры. Дрейфовая скорость пропорциональна подвижности носителей заряда, а поскольку подвижность электронов выше подвижности дырок, значение $\mathscr{E}_{кр}$ в электронных полупроводниках меньше, чем в дырочных, и, следовательно, при меньших напряженностях поля начинаются отступления от закона Ома.

Энергия E, запасенная на длине свободного пробега, передается в акте рассеяния атомам или ионам решетки, при этом время релаксации существенно зависит от E. В сильных полях энергия электрона определяется в основном дрейфовой составляющей $E = e\mathscr{E}\langle\Lambda_e\rangle$ и пропорциональна напряженности поля $\mathscr{E}$.

Можно показать, что время релаксации и подвижность при рассеянии носителей заряда на тепловых колебаниях решетки пропорциональны $E^{-1/2}$, поэтому при электронно-фононном механизме рассеяния $\mu_n \sim \mathscr{E}^{-1/2}$. При рассеянии носителей заряда ионизированными примесями $\tau \sim E^{3/2}$ и $\mu_n \sim \mathscr{E}^{3/2}$. Таким образом, видно, что в сильных полях не соблюдается независимость подвижности от напряженности внешнего поля и соответственно нарушается закон Ома, причем подвижность и ток могут либо возрастать, либо убывать с ростом $\mathscr{E}$ в зависимости от механизма рассеяния.

В сильных электрических полях средняя кинетическая энергия электронов превышает равновесную, тепловую, соответствующую температуре решетки. Это эквивалентно повышению температуры электронного газа, переведенного в неравновесное состояние под действием внешнего возбуждения (возможны и другие способы возбуждения, например с помощью квантов света). Возбужденные электроны, средняя энергия которых выше тепловой равновесной энергии, принято называть «*горячими*» *электронами*, а сам процесс возбуждения — разогревом электронного газа.



Рис. 9.14

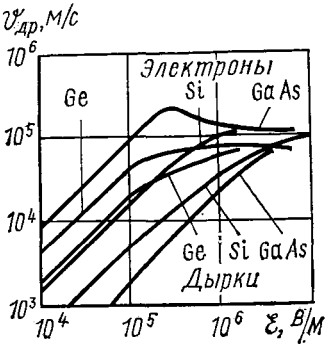


Рис. 9.15

Вводя понятие *температуры электронного газа* (электронной температуры) T_e, предполагают сохранение распределения Максвелла — Больцмана для «горячих» электронов, что является известным допущением и не подтверждается экспериментально в сильных полях. Однако для удобства принято пользоваться термином «электронная температура», определяя ее, как и в статистике Максвелла — Больцмана, из условия $\left\langle \frac{m_e v^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT_e$. Для кремния и германия отношение электронной температуры к температуре решетки может быть найдено из выражения

$$\frac{T_e}{T} = \frac{1}{2}\left\{1 + \left[1 + \frac{3\pi}{8}\left(\frac{\mu_{n0}\mathscr{E}}{v_{зв}}\right)^2\right]^{1/2}\right\}, \qquad (9.45)$$

где μ_{n0} — подвижность электронов в слабых полях; $v_{зв}$ — скорость звука в кристалле.

Поскольку увеличение напряженности внешнего поля приводит к повышению температуры электронного газа, зависимость $\mu_n(\mathscr{E})$ качественно повторяет график $\mu_n(T)$, т. е. с увеличением напряженности наблюдается сначала рост подвижности, а затем ее посте-

пенное уменьшение за счет рассеяния электронов акустическими фононами (рис. 9.14).

В полях, напряженность которых превышает 10^6 В/м, подвижность начинает быстро падать и становится пропорциональной $\mathcal{E}^{-1}$, а дрейфовая скорость и ток достигают насыщения. Это связано с рассеянием носителей заряда на оптических фононах, которые могут возбуждаться «горячими» электронами в сильных полях, поэтому предельная дрейфовая скорость в полупроводнике не превышает 10^5 м/с. На экспериментальном графике (рис. 9.15) показаны зависимости дрейфовой скорости носителей заряда от напряженности внешнего поля в германии, кремнии и арсениде галлия.

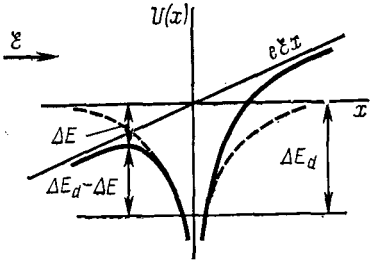


Рис. 9.16

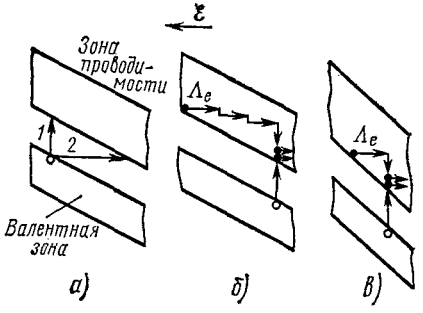


Рис. 9.17

Зависимость концентрации носителей заряда от напряженности внешнего электрического поля. Зависимость электропроводности от напряженности внешнего поля, обусловленная изменением подвижности, и, в частности, насыщение тока в сильных полях наблюдаются экспериментально в ряде полупроводников в условиях, обеспечивающих постоянство концентрации носителей заряда. Однако в большинстве случаев при $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{кр}$ начинается резкое, экспоненциальное увеличение тока, связанное с возрастанием числа носителей заряда в полупроводнике за счет действия сильного внешнего поля. Причинами увеличения концентрации носителей заряда могут служить термоэлектронная, ударная и электростатическая ионизации.

Термоэлектронная ионизация определяет процесс нарастания числа носителей заряда в полях напряженностью $10^5 - 10^7$ В/м и заключается в искажении формы потенциальных ям донорных атомов под действием электрического поля и уменьшении энергии активации. Вид потенциальной ямы при отсутствии и наличии сильного поля приведен на рис. 9.16. Энергия, необходимая для удаления электрона из примесного атома, уменьшается за счет снижения потенциального барьера на границе ямы на величину $\Delta E = a\mathcal{E}^{1/2}$, где $a = \left(\frac{e^3}{\pi\varepsilon_r\varepsilon_0}\right)^{1/2}$. В свою очередь, снижение энергии активации на ΔE вызывает увеличение концентрации электронов в зоне прово-

димости:

$$n=(N_dN_c)^{1/2}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta E_d-\Delta E}{2kT}}=n_0\mathrm{e}^{\frac{\Delta E}{2kT}}=n_0\mathrm{e}^{A\sqrt{\mathscr{E}}}, \qquad (9.46)$$

где n_0 — концентрация носителей заряда при $\mathscr{E}=0$; $A=a/(2kT)$.

Соответственно изменение проводимости за счет термоэлектронной ионизации описывается выражением

$$\sigma_\text{п}=\sigma_{\text{п}0}\mathrm{e}^{A\sqrt{\mathscr{E}}}, \qquad (9.47)$$

называемым *законом Френкеля*. Здесь $\sigma_{\text{п}0}$ — проводимость при $\mathscr{E}<\mathscr{E}_\text{кр}$.

В полях, близких к критическим, зависимость $\sigma_\text{п}(\mathscr{E})$ имеет несколько иной характер (*закон Пуля*):

$$\sigma_\text{п}=\sigma_{\text{п}0}\mathrm{e}^{B(\mathscr{E}-\mathscr{E}_\text{кр})}. \qquad (9.48)$$

В однородном электрическом поле потенциальная энергия электрона $U=-e\mathscr{E}x$, поэтому зонная схема кристалла в поле изменяется — зоны наклоняются относительно координатной оси на угол φ, причем $\operatorname{tg}\varphi=e\mathscr{E}$ (рис. 9.17). Одновременно внешнее поле приводит к дальнейшему снятию вырождения и расщеплению энергетических уровней (эффект Штарка), в результате разрешенные зоны расширяются за счет запрещенных зон. Теперь переход электрона из валентной зоны или с примесных уровней в зону проводимости становится возможным либо за счет дополнительной энергии, получаемой в процессе столкновений с другими электронами (переход *1* на рис. 9.17, *а*), либо за счет туннельного эффекта сквозь запрещенную зону без изменения энергии (переход *2* на рис. 9.17,*а*). Первый переход соответствует ударной, второй — электростатической ионизации.

Ударная ионизация в полупроводниках происходит в диапазоне напряженностей электрических полей 10^6—10^8 В/м. Электрон проводимости может набрать в электрическом поле энергию, достаточную для ионизации атома полупроводника. Эта энергия будет передана атому в процессе неупругого столкновения и один из электронов атома перейдет в зону проводимости. Таким образом, уже два свободных электрона набирают энергию в поле и процесс ионизации лавинно нарастает.

При сравнительно небольших напряженностях электрического поля электрон не может на длине свободного пробега Λ_e набрать энергию, достаточную для ионизации нейтрального атома, но поскольку потеря энергии при столкновении меньше ее прироста между столкновениями, электрон может набрать энергию ионизации после нескольких последовательных столкновений (рис. 9.17, *б*). Такой многоступенчатый процесс, называемый *низковольтной ионизацией*, сопровождается заметным увеличением скорости хаотического движения электронов. В более сильных полях электрон способен набрать достаточную для ионизации атома энергию уже на одной длине свободного пробега (рис. 9.17, *в*). Это *высоковольтная ионизация*, которая сопровождается увеличением скорости направленного дви-

жения электронов. Дырки, движущиеся в валентной зоне, также способны создавать ударную ионизацию и вызывать лавинное нарастание дырок.

В полях напряженностью $10^8 - 10^9$ В/м, т. е. в предпробойной области, наблюдается туннельный переход электронов из валентной зоны в зону проводимости (*электростатическая ионизация, или эффект Зинера*). Вероятность перехода w определяется шириной запрещенной зоны и напряженностью электрического поля:

$$w = \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_n^*}(\Delta E_g)^{3/2}}{3eh\mathscr{E}}\right]. \qquad (9.49)$$

Повышение напряженности поля до 10^9 В/м вызывает резкое увеличение концентрации электронов, перешедших за счет туннельного эффекта в зону проводимости. Электростатическую ионизацию можно обнаружить на фоне других типов ионизации по независимости вероятности перехода от температуры полупроводника.

В стационарном состоянии лавинное нарастание тока ограничивается процессами рекомбинации, так как число актов рекомбинации пропорционально числу носителей заряда. Однако в полях, превышающих $10^8 - 10^9$ В/м, проводимость должна резко возрастать, поскольку процессы рекомбинации носителей заряда уже не могут компенсировать их лавинного нарастания, что приводит к пробою полупроводника.

Эффект Ганна. В однородных образцах ряда полупроводников со сложной структурой энергетических зон могут возникать высокочастотные колебания тока при наложении сильного постоянного электрического поля, превышающего некоторое пороговое значение $\mathscr{E}_1$. Частота колебаний пропорциональна дрейфовой скорости носителей заряда и обратно пропорциональна длине образца в направлении поля. Этот эффект, открытый в 1963 г. Дж. Ганном, был назван его именем. Причина *эффекта Ганна* заключается в изменении подвижности носителей заряда в полупроводнике с ростом напряженности внешнего поля.

Характерной особенностью веществ, в которых возникает эффект Ганна, является наличие не менее двух минимумов (*долин*) в энергетической диаграмме $E(\mathrm{k})$ для зоны проводимости, разделенных интервалом энергий, причем в верхней долине, мало заселенной электронами в отсутствие внешнего поля, подвижность носителей заряда меньше, чем в нижней долине. Зонную структуру такого рода имеет, в частности, арсенид галлия GaAs. Именно в нем были впервые обнаружены электрические колебания при напряженности внешнего поля выше $3 \cdot 10^5$ В/м.

Структура двухдолинной зоны проводимости показана на рис. 9.18. Для арсенида галлия $\Delta \approx 0{,}36$ эВ. Важным является существенное различие в эффективных массах электронов, находящихся в разных долинах, ввиду различия в радиусах кривизны графиков $E(\mathrm{k})$. Электроны нижней долины имеют эффективную массу $m_{n1}^* = 0{,}072\ m_e$, тогда как у электронов верхней долины $m_{n2}^* = 1{,}2\ m_e$.

Соответственно подвижность электронов в верхней долине значительно меньше, чем в нижней [$\mu_{n1} \approx 0{,}5$ м^2/(В·с), $\mu_{n2} \approx 0{,}02$ м^2/(В·с)].

При комнатной температуре $kT \ll \Delta$ и электроны проводимости, подчиняющиеся статистике Максвелла—Больцмана, практически отсутствуют в верхней долине, так как энергии теплового движения недостаточно для перевода их из нижней долины в верхнюю. Таким образом, плотность тока

$$j = en\mu_{n1}\mathscr{E}, \tag{9.50}$$

где n — концентрация электронов в зоне проводимости.

В достаточно сильных электрических полях средняя энергия носителей заряда возрастает, электронный газ разогревается, и часть

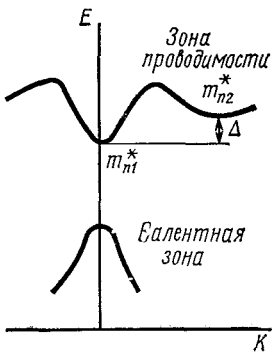


Рис. 9.18

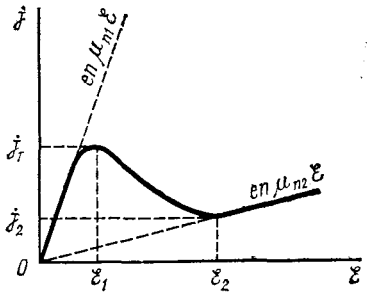


Рис. 9.19

электронов приобретает энергию, достаточную для преодоления интервала между энергетическими минимумами Δ, так что концентрация носителей заряда в верхней долине заметно возрастает. При этом плотность тока

$$j = e\,(n_1\mu_{n1} + n_2\mu_{n2})\,\mathscr{E}, \tag{9.51}$$

где n_1 и $n_2 = n - n_1$ — концентрации носителей заряда в нижней и верхней долинах.

Введем понятие средней дрейфовой скорости носителей заряда $v_{др}$, записав (9.51) в виде

$$j = e\,(n_1\mu_{n1} + n_2\mu_{n2})\,\mathscr{E} = env_{др}, \tag{9.52}$$

откуда

$$v_{др}(\mathscr{E}) = \frac{\mu_{n1}n_1(\mathscr{E}) + \mu_{n2}n_2(\mathscr{E})}{n}\,\mathscr{E}. \tag{9.53}$$

Если $n_1(\mathscr{E})$ убывает быстрее, чем $\mathscr{E}^{-1}$, то поскольку $\mu_{n2} \ll \mu_{n1}$, дрейфовая скорость и ток будут убывать с ростом напряженности поля в тех его пределах, где осуществляется интенсивный переброс электронов в верхнюю долину. При переходе основной массы электронов проводимости в верхнюю долину ток снова линейно

возрастает с увеличением напряженности поля:

$$j = en\mu_{n2}\mathscr{E}. \qquad (9.54)$$

Таким образом, графики зависимостей плотности тока и скорости от напряженности приложенного электрического поля имеют падающие участки (рис. 9.19 и 9.15 для GaAs). На падающем участке N-образной характеристики $j(\mathscr{E})$ дифференциальная проводимость $\sigma' = dj/d\mathscr{E}$ отрицательна, что, как известно, приводит к появлению неустойчивых состояний системы.

При помещении полупроводника с N-образной характеристикой в однородное электрическое поле с напряженностью, превышающей пороговое значение, появляется тенденция к расслоению однород-

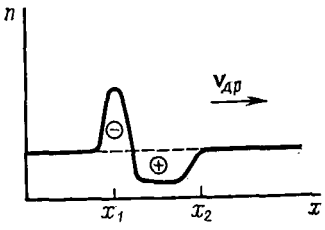


Рис. 9.20

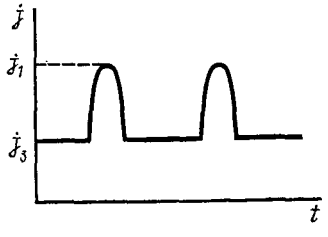


Рис. 9.21

ного кристалла на области с различной проводимостью и существенно различной напряженностью поля.

Поместим полупроводник в электрическое поле напряженностью $\mathscr{E}_1$. В этом случае плотность тока будет максимальной: $j_1 = env_1 = en\mu_{n1}\mathscr{E}_1$. Пусть в некоторой области кристалла ($x_1 - x_2$) напряженность поля несколько превысит $\mathscr{E}_1$ за счет неоднородности структуры или случайной флуктуации. Как следует из рис. 9.19, увеличение напряженности поля приводит к уменьшению плотности тока на участке флуктуации за счет уменьшения дрейфовой скорости электронов, которые в результате этого скапливаются в плоскости x_1 (рис. 9.20) и отстают от плоскости x_2, оставляя там нескомпенсированный положительный заряд и создавая дипольный слой между x_1 и x_2 (*электростатический домен сильного поля*). Образование дипольного слоя, в свою очередь, вызывает дальнейшее увеличение напряженности поля в пределах $x_1 - x_2$ и усиление процесса замедления скорости электронов.

При постоянстве напряжения, создаваемого внешним источником, возрастание напряженности поля в домене приводит к ее уменьшению в остальной части образца до $\mathscr{E}_3 < \mathscr{E}_1$ и соответственно к снижению скорости электронов за пределами домена до $v_3 \approx 0{,}6\, v_1$. Когда скорости электронов вне и внутри домена сравняются, нарастание напряженности поля домена прекратится, при этом $v_3 = \mu_{n1}\mathscr{E}_3 = \mu_{n2}\mathscr{E}_d$, где $\mathscr{E}_d$ — напряженность поля внутри домена. Поскольку напряженность поля вне домена меньше $\mathscr{E}_1$, в кристалле образуется только один домен сильного поля, причем, как правило,

около неоднородности, созданной катодом (отрицательным контактом внешнего источника).

Внешнее поле заставляет домен перемещаться от точки его образования к аноду со скоростью $v_з$. До тех пор пока между катодом и анодом движется домен, плотность тока в образце $j_з = env_з = en\mu_{n1}\mathscr{E}_з$, однако в момент, когда домен доходит до анода и распадается, она скачком возрастает до j_1, а напряженность поля становится равной $\mathscr{E}_1$ (рис. 9.21). Тем самым создаются условия для образования следующего домена, и процесс периодически повторяется с частотой $\omega = 2\pi \frac{v_з}{L}$, где L — длина образца. Скорость домена $v_з \approx 10^5$ м/с, а длина образца $L \approx 10^{-5}$ м, так что частоты генерации имеют порядок 10 ГГц. Во внешней цепи будут наблюдаться колебания тока в СВЧ-диапазоне, которые могут служить источником электромагнитного излучения.

Генератор Ганна может работать как в обычном, *пролетном режиме*, так и в некоторых других режимах. В частности, он может быть включен в высокодобротную колебательную систему, обеспечивающую напряжение, превышающее пороговое лишь в течение части периода колебаний, поэтому домен разрушается, не пройдя всего образца полупроводника (*режим подавления или гашения домена*). Возможен режим, при котором домен успевает пройти образец, но следующий домен появляется только тогда, когда напряжение в колебательной системе вновь достигает порогового значения (*режим с запаздыванием формирования доменов*). Оба режима обеспечивают значительное увеличение к.п.д. генератора Ганна.

Если к образцу приложены постоянное поле, большее порогового, и СВЧ-поле с частотой, в несколько раз превышающей частоту колебаний, определяемую отношением $v_з/L$ (при этом суммарная напряженность в течение небольшой части периода меньше пороговой), то в образце возникнут одновременно несколько слабых, не полностью сформировавшихся доменов, не нарушающих заметно однородности поля в кристалле и успевающих рассосаться за время, пока $\mathscr{E} < \mathscr{E}_1$. В этом случае полупроводник является резистором с отрицательным сопротивлением, а частота генерации зависит не от его размеров, а от параметров внешней схемы. В таком режиме работы, называемом *режимом ограничения накопления объемного заряда*, может быть увеличена длина полупроводника, а следовательно, повышены пробивное напряжение и мощность при значительном росте частоты генерации.

В образцах с переменным сечением напряженность поля, а значит, и точка возникновения домена зависят от приложенного напряжения и продольной координаты. Изменяя напряжение, можно изменять положение области, где достигается $\mathscr{E}_1$ и возникает домен; тем самым изменяются длина его пробега до анода и частота колебаний. Такая электронная перестройка обеспечивает широкий диапазон изменения рабочих частот генерации.

В отличие от других типов полупроводниковых СВЧ-генераторов в генераторах Ганна преобразование мощности постоянного

тока в мощность переменного тока происходит на всей длине кристалла, поэтому возможно получение значительной мощности излучения. Генераторы Ганна могут работать в диапазоне 1—200 ГГц и обеспечивать выходную импульсную мощность от долей ватта до нескольких киловатт при к.п.д. до 30%. По-видимому, предельная частота, которая может быть получена, равна ~ 500 ГГц, а предельная мощность ~ 400 кВт.

Основным рабочим веществом генераторов Ганна являются арсенид галлия GaAs ($\mathscr{E}_1 \approx 3 \cdot 10^5$ В/м) и фосфид индия InP ($\mathscr{E}_1 \approx \approx 6 \cdot 10^5$ В/м). Перспективными представляются твердые растворы типа $A^{III}B^V_xC^V_{1-x}$ и $A^{III}_xB^V_{1-x}C^V$. Эффект Ганна обнаружен также в InSb, InAs, CdTe, ZnSe, Ge, однако по ряду причин эти вещества не могут соперничать с GaAs и InP.

В принципе конструкция генератора Ганна очень проста — это тонкая (1—100 мкм) пластина полупроводника с удельным сопротивлением 0,01—0,1 Ом·м, закрепленная в металлических контактах, однако при его создании возникают значительные технологические трудности, связанные, в частности, с необходимостью обеспечения высокой однородности свойств кристалла (иначе домены будут возникать в различных точках образца).

Благодаря простоте конструкции, долговечности, низкому рабочему напряжению и большой выходной мощности генераторы Ганна (называемые также диодами Ганна) все шире используются в радиоэлектронных устройствах в качестве гетеродинов РЛС и источников питания параметрических усилителей, в фазированных антенных решетках, а также для усиления СВЧ-колебаний, в оптоэлектронике, вычислительной технике и т. д.

§ 9.5. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ И ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Кинетические явления в кристаллах, обусловленные изменением функции распределения электронов при одновременном воздействии нескольких возмущающих факторов — электрического и магнитного полей и градиента температуры — по типу действующих сил подразделяют на три основные группы: *термоэлектрические*, *гальваномагнитные и термомагнитные*.

Термоэлектрические явления. Термоэлектрические явления объединяют группу физических процессов, обусловленных взаимными превращениями энергии теплового движения и энергии электрического тока. К ним относят обычно три обратимых эффекта — Зеебека, Пельтье и Томсона.

Эффект Зеебека заключается в том, что в электрической цепи, состоящей из последовательно соединенных элементов, изготовленных из различных материалов, возникает термо-э.д.с., если места контактов поддерживаются при неодинаковых температурах. При замыкании в цепи появляется электрический ток. Изменение знака разности температур вызывает изменение направления тока. Цепь,

состоящую из двух различных проводников, называют термоэлементом или термопарой. Величина э.д.с. зависит от температур контактов и типа веществ:

$$V_0 = \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T)\, dT. \tag{9.55}$$

Здесь V_0 — термо-э.д.с.; T_1 и T_2 — температуры контактов ($T_2 > T_1$); $\alpha(T) = dV_0/dT$ — дифференциальная термо-э.д.с. (коэффициент термо-э.д.с., термоэлектрическая способность), зависящая от температуры, а также от типа материалов, характера их обработки и концентрации примесей.

В небольшом интервале температур α можно считать постоянной и $V_0 = \alpha(T_2 - T_1)$. Значения α для металлических контактов имеют порядок $10^{-5} - 10^{-4}$ В/град.

Эффект Пельтье, обратный эффекту Зеебека, состоит в том, что при прохождении тока в цепи с проводниками из разнородных материалов в местах контактов помимо выделения джоулева тепла поглощается или выделяется (в зависимости от направления тока и типа веществ) некоторое количество тепла $Q_п = \Pi I t$, где Π — коэффициент Пельтье, зависящий от природы веществ в контактах; I — сила тока; t — время.

Таким образом, в цепи, содержащей проводники из разнородных материалов, температуры контактов будут различными. Изменение направления тока приводит к перемене знака $Q_п$ и изменению температуры контактов.

В случае *эффекта Томсона* при протекании тока по однородному проводнику, вдоль которого существует градиент температуры, в объеме проводника помимо выделения джоулева тепла поглощается тепло Q_τ, если ток направлен навстречу $\operatorname{grad} T$. При противоположном направлении тока это же тепло выделяется в проводнике, причем $Q_\tau = I t \int_{T_1}^{T_2} \tau(T)\, dT$, где $\tau = \tau(T)$ — коэффициент Томсона, зависящий от температуры и типа вещества. При малом перепаде температур $Q_\tau = \tau I t (T_2 - T_1)$. Все перечисленные эффекты тесно связаны и существуют одновременно, так как определяются видоизменением статистической функции распределения. Соответственно связаны между собой коэффициенты термо-э.д.с., Пельтье и Томсона. Основываясь на законах термодинамики, можно записать:

$$\left.\begin{aligned} d\Pi/dt &= \alpha + \tau_1 - \tau_2, \\ \Pi &= \alpha T. \end{aligned}\right\} \tag{9.56}$$

Отсюда

$$d\alpha/dT = (\tau_1 - \tau_2)/T. \tag{9.57}$$

Здесь τ_1 и τ_2 — коэффициенты Томсона для двух проводников, приведенных в контакт.

Зная α, можно найти значения остальных коэффициентов.

С точки зрения электронной теории твердого тела термоэлектрические явления могут быть качественно объяснены следующим образом.

В отсутствие внешнего поля и градиента температуры функция распределения электронов проводимости симметрична в пространстве импульсов и координат. Внешнее поле нарушает симметрию распределения, что приводит к возникновению электрического тока. Теперь средняя кинетическая энергия электронов отличается от той, которая была в условиях равновесия, причем для каждого вещества устанавливается свое значение энергии, зависящее от зонной структуры, концентрации электронов и механизма их рассеяния. Полная энергия электронов неодинакова по обе стороны контакта, и переходя из одного вещества в другое, электроны либо отдают избыточную энергию, либо поглощают ее для того, чтобы прийти в равновесие с электронами и решеткой второго вещества (эффект Пельтье). Градиент температуры также нарушает симметрию функции распределения и вызывает диффузию электронов из области высокой температуры, где они имеют бо́льшую энергию (а в полупроводниках и бо́льшую концентрацию), в область более низкой температуры и появление вследствие этого градиента концентрации заряда. Поле, образованное неравномерностью распределения электронов вдоль образца, ограничивает дальнейший процесс перетекания зарядов, и в состоянии динамического равновесия в каждом из веществ появляется абсолютная объемная термо-э.д.с., характеризуемая коэффициентами α_1 и α_2, а при соединении веществ в термопару $\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$. Помимо этого на термо-э.д.с. влияет зависимость внутренней контактной разности потенциалов V_i от температуры и, поскольку оба контакта термопары находятся в неодинаковых температурных условиях, разность величин V_i уменьшает объемную термо-э.д.с. (как правило, она обратна ей по знаку). При низких температурах следует учитывать и третью причину—увлечение электронов в процессе столкновений потоком фононов, движущихся преимущественно от горячего конца вещества к холодному.

В металлах, где электронный газ сильно вырожден, положение уровня Ферми, а также концентрация и энергия электронов слабо зависят от температуры, поэтому коэффициент термо-э.д.с. невелик. Значительно выше он в полуметаллах и переходных металлах, а также в их сплавах.

Суперпозиция описанных явлений служит причиной эффекта Томсона. За счет градиента температуры функция распределения и энергия электронов изменяются вдоль проводника, что приводит к эффекту Пельтье. Другая причина связана с поглощением или выделением энергии при совершении током работы против термо-э.д.с. различных участков вещества.

Применительно к полупроводникам следует учитывать, что электронный газ в них невырожден и искажение функции распределения значительнее, чем в металлах, поэтому коэффициенты α, Π и τ имеют существенно бо́льшие значения (например, $\alpha > 10^{-3}$

В/град). Кроме того, наличие двух типов носителей заряда с разными знаками может сказаться на величине и знаке термоэлектрических коэффициентов. Так, если в электронном полупроводнике электроны диффундируют к холодному концу вещества и заряжают его отрицательно, то в дырочном полупроводнике холодный конец заряжается положительно за счет диффузии положительных дырок. В полупроводниках с двумя типами носителей заряда величины и знаки коэффициентов определяются концентрациями и подвижностями электронов и дырок.

Для невырожденных кристаллов с одним типом носителей заряда (формула Писаренко)

$$\alpha = \pm \frac{k}{e}\left[A + \ln \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{3/2}}{nh^3}\right], \qquad (9.58)$$

где $A = r + 2$ — константа, равная двум для атомных кристаллов, трем для ионных кристаллов и четырем для решеток со значительной концентрацией ионов примеси (r — показатель степени в формуле, выражающей зависимость длины пробега носителей заряда от их энергии: $\Lambda \sim E^r$); n и m^* концентрация и эффективная масса носителей заряда.

При наличии двух типов носителей заряда

$$\alpha = \frac{k}{\sigma}\left\{\mu_p p\left[A + \ln \frac{2\,(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{ph^3}\right] - \mu_n n\left[A + \ln \frac{2\,(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{nh^3}\right]\right\}, \qquad (9.59)$$

где σ — проводимость вещества.

Для вырожденного полупроводника

$$\alpha = \pm \frac{k}{e}\left[\frac{r+2}{r+1}\frac{F_{r+1}\left(\frac{E_F}{kT}\right)}{F_r\left(\frac{E_F}{kT}\right)} - \frac{E_F}{kT}\right], \qquad (9.60)$$

где F — интеграл Ферми:

$$F_r\left(\frac{E_F}{kT}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^r dx}{\exp\left(x - \frac{E_F}{kT}\right) + 1}. \qquad (9.61)$$

Эффект Зеебека может быть использован для измерения температуры и создания термоэлементов с к.п.д. до 15—20%. В качестве рабочих веществ применяют твердые растворы на основе теллуридов и селенидов висмута и свинца, а также сплавы Si—Ge. Для получения большей мощности термоэлементы соединяют в термобатареи. Преимуществами таких систем являются отсутствие движущихся частей и возможность получения любых соотношений между током и напряжением. Они могут быть использованы для превращения в электрическую энергию отходов тепла, а также солнечной и ядерной энергии.

На основе эффекта Пельтье созданы миниатюрные холодильные агрегаты, в которых путем каскадного охлаждения может быть

получено значительное понижение температуры (до —100° С). Поскольку изменение полярности тока приводит к повышению температуры, эффект Пельтье может быть использован для создания микротермостатов или высокоэкономичных отопительных систем.

Гальваномагнитные явления. К гальваномагнитным явлениям относят совокупность эффектов, связанных с воздействием магнитного поля на электрические свойства веществ, в которых возникает электрический ток.

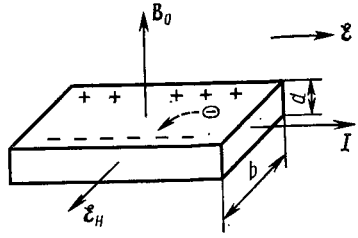


Рис. 9.22

Проводимость анизотропного кристалла является в общем случае тензором, и гальваномагнитные явления можно трактовать как изменение этого тензора под действием магнитного поля, приводящего к искривлению траекторий электронов между столкновениями с радиусом кривизны $R = \frac{m_n^* v_{др}}{eB_0}$. Особенно сильно сказывается влияние магнитного поля при критических значениях индукции B_0, при которых радиус R становится величиной одного порядка с длиной свободного пробега Λ_e. В этом случае искажение траектории настолько велико, что изменяется механизм рассеяния электронов. Критическая напряженность поля для большинства веществ очень высока ($\mathcal{H}_{кр} \approx 10^7 - 10^{11}$ А/м), и в реальных полях ($\mathcal{H} = 10^6$ А/м) искривление траекторий электронов незначительно. Однако у ряда веществ (например, у Bi) значение $\mathcal{H}_{кр}$ значительно ниже, и магнитное поле резко изменяет тензор проводимости.

Гальваномагнитные явления подразделяют на *продольные* и *поперечные* в зависимости от того, в каком направлении они проявляются относительно вектора электрического поля. К поперечным гальваномагнитным явлениям относят эффекты Холла и Эттингсгаузена, к продольным — изменение продольного сопротивления в магнитном поле и эффект Нернста.

Эффект Холла заключается в возникновении поперечного электрического поля $\bar{\mathcal{E}}_H$ в кристалле, по которому протекает ток **I**, при помещении его во внешнее магнитное поле $\mathbf{B}_0$, перпендикулярное **I** (рис. 9.22). Поле $\bar{\mathcal{E}}_H$ перпендикулярно **I** и $\mathbf{B}_0$, а его напряженность пропорциональна току и индукции магнитного поля.

Рассмотрим движение электронов на примере рис. 9.22. Под действием электрического поля они движутся справа налево, однако сила Лоренца $\mathbf{F}_Л = -e[\mathbf{v}_{др}\mathbf{B}_0]$ смещает их к передней стенке образца, создавая тем самым поперечный градиент заряда и связанное с ним электрическое поле $\bar{\mathcal{E}}_H$. Поперечное поле $\bar{\mathcal{E}}_H$ в свою очередь ограничивает приток электронов к передней стенке, и в состоянии равновесия сила, с которой оно воздействует на электрон, равна отклоняющей силе Лоренца:

$$-e\bar{\mathcal{E}}_H = ev_{др}B_0. \qquad (9.62)$$

Отсюда

$$\mathscr{E}_{\text{Н}} = -v_{\text{др}} B_0. \tag{9.63}$$

Теперь уже вектор тока **I**, направление которого не изменилось, не параллелен вектору суммарного электрического поля $\overline{\mathscr{E}} + \overline{\mathscr{E}}_{\text{Н}}$. Угол между ними, называемый *углом Холла* $\theta_{\text{Н}}$, определяется равенством

$$\text{tg}\theta_{\text{Н}} = \frac{|\mathscr{E}_{\text{Н}}|}{\mathscr{E}} = \frac{v_{\text{др}} B_0}{\mathscr{E}} = \frac{\mu_n \mathscr{E} B_0}{\mathscr{E}} = \mu_n B_0. \tag{9.64}$$

Ток в поперечном сечении образца S

$$I = js = jbd. \tag{9.65}$$

Учитывая, что $j = env_{\text{др}}$, можно получить выражение для поперечной разности потенциалов (*э.д.с. Холла*):

$$V_{\text{Н}} = b\mathscr{E}_{\text{Н}} = -b\frac{j}{en} B_0 = -b\frac{I}{bd}\frac{B_0}{en} = -\frac{1}{en}\frac{IB_0}{d}. \tag{9.66}$$

При выводе формулы (9.66) предполагалось, что все электроны имеют одинаковые дрейфовые скорости, и не учитывался механизм их рассеяния в кристалле. Более строгое выражение для э.д.с. Холла с учетом распределения электронов по скоростям и связанного с этим изменения времени релаксации записывается в виде

$$V_{\text{Н}} = -\frac{A}{en}\frac{IB_0}{d}, \tag{9.67}$$

или, если ввести *постоянную Холла* $R_{\text{Н}} = -A/(en)$,

$$V_{\text{Н}} = R_{\text{Н}}\frac{IB_0}{d}. \tag{9.68}$$

Константа A определяется механизмом рассеяния электронов:

$$A = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\frac{\Gamma(2r+3/2)}{[\Gamma(r+2)]^2}, \tag{9.69}$$

где r — имеет то же значение, что и в (9.58); Γ — гамма-функция.

В атомных кристаллах $A = 1{,}18$, в решетках с ионизированными примесями $A = 1{,}93$, в металлах и сильно вырожденных полупроводниках, у которых в электропроводности участвуют лишь электроны с энергией, близкой к E_{F}, т. е. имеющие практически одинаковые скорости, $A = 1$.

Величина $|R_{\text{Н}}|$ не зависит от индукции магнитного поля и лишь в очень сильных полях уменьшается от $A/(ne)$ до $1/(ne)$ при любом механизме рассеяния. У металлов $R_{\text{Н}}$ имеет порядок 10^{-10} м³/Кл, у полупроводниковых соединений она возрастает вплоть до 10^2 м³/Кл (Si). Аномально большие значения постоянной Холла у металлов V группы (Bi, Sb, As) — до 10^6 м³/Кл.

Электроны и дырки отклоняются при тех же направлениях векторов **I** и $\mathbf{B}_0$ к одной и той же грани образца, поэтому в ды-

рочном и электронном полупроводниках направления $\mathcal{E}_H$ противоположны. Постоянную Холла R_H принято считать отрицательной при электронном типе электропроводности и положительной — при дырочном. В частности, постоянная Холла положительна у ряда металлов, например Cd, Zn. Это объясняется тем, что зона проводимости подобных веществ заполнена почти полностью и оставшиеся незаполненные уровни ведут себя как положительные заряды — дырки. При наличии носителей зарядов обоих знаков

$$R_H = \frac{A}{e}\,\frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2}\,. \tag{9.70}$$

В зависимости от концентрации и подвижности носителей заряда R_H, как следует из (9.70), может быть больше или меньше нуля. В собственном полупроводнике $n = p$ и

$$R_H = \frac{A}{en}\,\frac{\mu_p^2 - \mu_n^2}{(\mu_p + \mu_n)^2} = \frac{A}{en}\,\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n}\,, \tag{9.71}$$

так что при $\mu_p = \mu_n$ $R_H = 0$. Для веществ с одним типом носителей заряда $\sigma = en\mu$ и $|R_H| = A/en$, следовательно, измерив постоянную Холла и проводимость, можно найти подвижность носителей заряда:

$$\mu = \frac{\sigma |R_H|}{A}\,. \tag{9.72}$$

Таким образом, исследования эффекта Холла позволяют составить представление о знаке и концентрации носителей заряда в веществе. Из анализа температурной зависимости R_H можно получить сведения о ширине запрещенной зоны и структуре примесных уровней, а измерения σ дают возможность найти также подвижность носителей заряда.

В выражении для силы Лоренца мы пренебрегли тепловой составляющей скорости и считали, что все электроны обладают одинаковой средней скоростью. В этом предположении выведено условие равенства сил электрического и магнитного полей (9.62). Однако реальный электронный газ в кристалле имеет некоторое распределение по скоростям и условие (9.62) выполняется лишь для небольшой части электронов. На более быстрые электроны действует бо́льшая отклоняющая сила магнитного поля и они могут преодолеть силы поперечного электрического поля Холла. Медленные же электроны, на которые действует меньшая отклоняющая сила Лоренца, не могут преодолеть силу $e\mathcal{E}_H$ и смещаются к противоположной стенке образца. В результате происходит разделение электронов в поперечном направлении в зависимости от значения их скорости, и вследствие обмена энергией электронов с решеткой (быстрые электроны отдают энергию, а медленные увеличивают ее за счет решетки) в поперечном направлении появляется градиент температуры (*эффект Эттингсгаузена*) $\nabla T = P[\mathbf{IB}_0]$, где P — коэффициент Эттингсгаузена. Поперечный перепад температур невелик — обычно он не превышает долей градуса.

Помещение вещества в магнитное поле изменяет продольную компоненту проводимости. Это явление называют *магнетосопротивлением* (магниторезистивным эффектом, эффектом Гаусса). Магнитное поле вызывает искривление траекторий электронов проводимости, и если вдоль искривленной траектории длина свободного пробега останется прежней, то в направлении электрического поля она уменьшится, а следовательно, уменьшится и проводимость. Можно показать, что изменение проводимости связано с величиной магнитного поля и подвижностью носителей заряда соотношением

$$\Delta\sigma/\sigma = -C(\mu_n B_0)^2. \qquad (9.73)$$

Как видно из формулы (9.73), магнетосопротивление в отличие от эффекта Холла является четной функцией относительно магнитного поля — изменение направления вектора $\mathbf{B}_0$ на противоположное не влияет на $\Delta\sigma$. Коэффициент C определяется механизмом рассеяния носителей заряда и равен $(9/16)\pi$ для атомных и $(27/64)\pi$ для ионных кристаллов. Для примесных полупроводников $C = \pi/10$ в атомных решетках и $C = 0{,}96$ — в ионных. Измеряя зависимость $\Delta\sigma$ от величины магнитного поля, можно определить подвижность носителей заряда.

Значения $\Delta\sigma/\sigma$ для металлов невелики, однако у висмута это отношение может достигать 200% и по его изменению можно измерять магнитные поля. Для полупроводников отношение $\Delta\sigma/\sigma$ изменяется в широких пределах в зависимости от их типа (от средних значений 10^{-2}—10^{-1} до нескольких единиц). В полях напряженностью выше 10^6 А/м зависимость $\Delta\sigma/\sigma$ от B_0 отклоняется от квадратичной и $\Delta\sigma/\sigma \sim B_0^m$, где $1 < m < 2$.

Распределение электронов по скоростям сказывается на степени их смещения магнитным полем. Медленные электроны сильнее «закручиваются» и не могут пройти вдоль всего образца в отличие от более быстрых электронов, тем самым создается продольный градиент температуры $\partial T/\partial x \sim B_{0y}^2 I_x$ (*эффект Нернста*).

Гальваномагнитные эффекты широко используют в установках для лабораторных исследований и в ряде технических устройств. Сюда следует отнести прежде всего измерения параметров электронного газа, о которых упоминалось ранее. Широкое применение нашел эффект Холла в устройствах для измерения напряженности постоянного и переменного (до 10^{12} Гц) магнитных полей (магнитометры), силы тока (по создаваемому им магнитному полю), электрической мощности (ваттметры) и т. д., а также в некоторых преобразовательных устройствах. В качестве датчиков Холла используют различные полупроводниковые соединения с большими (10^{-5}—10^2 м³/Кл) значениями R_H — Ge, Si, InAs, InSb, HgSe, HgTe, Cd_3As_2, InAsP и др. Ведутся исследования по созданию охлаждающих устройств на основе эффекта Эттингсгаузена и уже получены перепады температуры до 100°.

Термомагнитные явления. К термомагнитным явлениям относятся эффекты, возникающие при воздействии магнитного поля на вещество, в котором существует градиент температуры. Здесь также

можно выделить продольные и поперечные эффекты (по отношению к направлению градиента температуры). Ввиду того что эти явления еще не нашли широкого применения в технике, ограничимся лишь кратким упоминанием о них.

К поперечным термомагнитным явлениям относят эффект Риги—Ледюка и поперечный эффект Нернста—Эттингсгаузена, к продольным — эффект Маджи—Риги—Ледюка и продольный эффект Нернста—Эттингсгаузена.

В кристалле с разными температурами граней встречные диффузионные потоки носителей заряда отклоняются матнитным полем в разные стороны, а поскольку они имеют разные тепловые скорости, появляется поперечный градиент температуры (*эффект Риги—Ледюка*). Кроме того, более быстрые электроны, движущиеся от горячей грани, слабее отклоняются полем, тогда как движущиеся им навстречу от холодной грани медленные электроны получают большее смещение, создавая поперечный градиент концентрации и поперечное электрическое поле (*поперечный эффект Нернста—Эттингсгаузена*).

Поскольку искривление траекторий в магнитном поле приводит к уменьшению длины свободного пробега вдоль образца, уменьшается и продольная составляющая электронной теплопроводности (*эффект Маджи—Риги—Ледюка*). Искривление траекторий сказывается также на средней энергии электронов, в результате изменяется величина термо-э.д.с. (*продольный эффект Нернста—Эттингсгаузена*).

Решение кинетического уравнения. Строгое описание перечисленных явлений может быть получено на основе решения кинетического уравнения с учетом электрического и магнитного полей и градиента температуры.

Рассмотрим кратко с рядом ограничений ход решения кинетического уравнения. Будем считать, что рассеяние электронов изотропно, т. е. время релаксации τ не зависит от направления движения. В этом случае τ зависит лишь от значения волнового числа k, а следовательно, определяется только энергией электрона. Кроме того, ограничимся рассмотрением сферически симметричной зоны Бриллюэна, для которой $E=E(\mathrm{k})$, т. е. энергия не зависит от направления волнового вектора. Подставляя (9.8) и (9.11) в (9.18), получим

$$\mathbf{v}\nabla_{\mathbf{r}} f-\frac{e}{\hbar}\{\vec{\mathcal{E}}+[\mathbf{v}\mathbf{B}_0]\}\nabla_{\mathbf{k}} f=-\frac{f_1}{\tau(E)}. \tag{9.74}$$

Считая, что напряженность электрического поля и градиент температуры невелики, а значит, неравновесная функция распределения f мало отличается от равновесной f_0, представим f_1 в виде

$$f_1=f-f_0=-\mathbf{v}\chi\frac{\partial f_0}{\partial E}, \tag{9.75}$$

где $\chi=\chi(E)$ — некоторая подлежащая определению функция, характеризующая отклонение системы электронов от равновесного состояния.

Подставляя (9.75) в (9.74) и учитывая, что

$$\left.\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{k}} f_0 &= \frac{\partial f_0}{\partial E}\hbar\mathbf{v},\\ \nabla_{\mathbf{r}} f_0 &= kT\frac{\partial f_0}{\partial E}\nabla_{\mathbf{r}}\left(\frac{E-E_{\mathrm{F}}}{kT}\right),\end{aligned}\right\} \tag{9.76}$$

получим (в первом приближении, в котором не исчезает член, содержащий B_0)

$$\mathbf{v}\chi_0 + \frac{e}{\hbar}[\mathbf{v}\mathbf{B}_0]\nabla_{\mathbf{k}}(\mathbf{v}\chi) - \frac{\mathbf{v}\chi}{\tau} = 0, \tag{9.77}$$

где

$$\chi_0 = -e\overline{\mathscr{E}} + kT\nabla_{\mathbf{r}}\left(\frac{E-E_{\mathrm{F}}}{kT}\right) = -e\overline{\mathscr{E}}' - \frac{E-E_{\mathrm{F}}}{T}\nabla_r T. \tag{9.78}$$

Здесь

$\overline{\mathscr{E}}' = -\nabla_{\mathbf{r}}(V - E_{\mathrm{F}}/e)$; $V = V(\mathbf{r})$ — электростатический потенциал в точке с координатами $\mathbf{r}$ ($\overline{\mathscr{E}} = -\nabla_{\mathbf{r}} V$).

После ряда формальных преобразований выражение (9.77) сводится к виду

$$\chi = \gamma\left\{\chi_0 + \frac{e\tau}{m^*}[\mathbf{B}_0\chi_0] + \left(\frac{e\tau}{m^*}\right)^2 \mathbf{B}_0(\mathbf{B}_0\chi_0)\right\}. \tag{9.79}$$

Здесь $\gamma = \frac{\tau}{1+(\omega_c\tau)^2}$; $\omega_c = \frac{eB_0}{m^*}$ — циклотронная частота; $m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2 \mathrm{k}}\frac{\partial E}{\partial \mathrm{k}}\right)^{-1}$ — эффективная масса для сферически симметричной зоны.

Допустим, что магнитное поле направлено вдоль оси z, т. е. $B_{0x} = B_{0y} = 0$, $B_{0z} = B_0$. Тогда из (9.78) и (9.79) будет следовать:

$$\left.\begin{aligned}\chi_x &= -\gamma\left[\left(e\mathscr{E}'_x + \frac{E-E_{\mathrm{F}}}{T}\nabla_x T\right) - \omega_c\tau\left(e\mathscr{E}'_y + \frac{E-E_{\mathrm{F}}}{T}\nabla_y T\right)\right],\\ \chi_y &= -\gamma\left[\left(e\mathscr{E}'_y + \frac{E-E_{\mathrm{F}}}{T}\nabla_y T\right) + \omega_c\tau\left(e\mathscr{E}'_x + \frac{E-E_{\mathrm{F}}}{T}\nabla_x T\right)\right],\\ \chi_z &= -\tau\left(e\mathscr{E}'_z + \frac{E-E_{\mathrm{F}}}{T}\nabla_z T\right).\end{aligned}\right\} \tag{9.80}$$

Зная компоненты χ_i ($i = x, y, z$), можно определить составляющие плотности тока j_i при наличии электрического и магнитного полей, а также градиента температуры. Подставляя (9.75) в (9.17) и переходя от интегрирования по волновому вектору к интегрированию по энергии в пределах зоны Бриллюэна, получим

$$j_i = \frac{e}{3\pi^3}\int \frac{\partial f_0}{\partial E}\chi_i \frac{\mathrm{k}^3(E)}{m^*(E)}dE. \tag{9.81}$$

После подстановки (9.80) в (9.81) для компонент плотности тока вдоль осей x и y можно записать

$$\left.\begin{aligned}j_x &= \sigma_{11}\mathscr{E}'_x - \sigma_{12}\mathscr{E}'_y - \beta_{11}\nabla_x T + \beta_{12}\nabla_y T,\\ j_y &= \sigma_{12}\mathscr{E}'_x + \sigma_{11}\mathscr{E}'_y - \beta_{12}\nabla_x T - \beta_{11}\nabla_y T,\end{aligned}\right\} \tag{9.82}$$

где

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_{11} &= \frac{e^2}{3\pi^2}\int F_1(E)\,dE,\\
\sigma_{12} &= \frac{e^2}{3\pi^2}\int F_2(E)\,dE,\\
\beta_{11} &= -\frac{e}{3\pi^2 T}\int (E-E_F)\,F_1(E)\,dE,\\
\beta_{12} &= -\frac{e}{3\pi^2 T}\int (E-E_F)\,F_2(E)\,dE,
\end{aligned}\right\} \tag{9.83}$$

а функции $F_1(E)$ и $F_2(E)$ равны:

$$\left.\begin{aligned}
F_1(E) &= -\frac{\partial f_0}{\partial E}\frac{\tau(E)}{1+(\omega_c\tau)^2}\frac{k^3(E)}{m^*(E)},\\
F_2(E) &= -\frac{\partial f_0}{\partial E}\frac{\omega_c\tau^2(E)}{1+(\omega_c\tau)^2}\frac{k^3(E)}{m^*(E)}.
\end{aligned}\right\} \tag{9.84}$$

Аналогично могут быть получены выражения для плотности потока тепловой энергии

$$\mathbf{q} = \frac{1}{4\pi^3}\int\limits_{(V_Б)} (E-E_F)\,\mathbf{v}(\mathbf{k})\,f(\mathbf{k})\,d\mathbf{k} \tag{9.85}$$

и ее компонент:

$$\left.\begin{aligned}
q_x &= T\beta_{11}\mathscr{E}'_x - T\beta_{12}\mathscr{E}'_y - (\varkappa_{11}+K)\,\nabla_x T - \varkappa_{12}\nabla_y T,\\
q_y &= T\beta_{12}\mathscr{E}'_x + T\beta_{11}\mathscr{E}'_y + \varkappa_{12}\nabla_x T - (\varkappa_{11}+K)\,\nabla_y T.
\end{aligned}\right\} \tag{9.86}$$

Здесь

$$\left.\begin{aligned}
\varkappa_{11} &= \frac{1}{3\pi^2 T}\int (E-E_F)^2\,F_1(E)\,dE;\\
\varkappa_{12} &= -\frac{1}{3\pi^2 T}\int (E-F_F)^2\,F_2(E)\,dE;
\end{aligned}\right\} \tag{9.87}$$

K — коэффициент теплопроводности кристаллической решетки. Выражения (9.82), (9.86) описывают кинетические явления в твердом теле при наличии внешних полей и градиента температуры, и все кинетические коэффициенты могут быть выражены через σ, β и $\varkappa$. Например, для эффекта Холла постоянную R_H можно найти из следующих соображений. Если магнитное поле направлено вдоль оси z, внешнее электрическое поле — вдоль оси x, то холловская разность потенциалов образуется вдоль оси y и, положив $j_y = 0$, $\nabla_x T = \nabla_y T = 0$, для однородного кристалла (у которого в отсутствие градиента температуры $\nabla_r E_F = 0$ и $\overline{\mathscr{E}'} = \overline{\mathscr{E}}$) получим

$$\left.\begin{aligned}
j_x &= \sigma_{11}\mathscr{E}_x - \sigma_{12}\mathscr{E}_y,\\
0 &= \sigma_{12}\mathscr{E}_x + \sigma_{11}\mathscr{E}_y.
\end{aligned}\right\} \tag{9.88}$$

Отсюда

$$\mathscr{E}_y = -\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{11}^2+\sigma_{12}^2}\,j_x. \tag{9.89}$$

Кроме того, разделив обе части равенства (9.68) на b, найдем

$$\mathscr{E}_{\text{H}} = \mathscr{E}_y = R_{\text{H}} j_x B_0, \tag{9.90}$$

и выражение для постоянной Холла запишется в виде

$$R_{\text{H}} = -\frac{\sigma_{12}}{(\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2) B_0}. \tag{9.91}$$

Аналогично вычисляют и другие кинетические коэффициенты. Основная трудность при использовании кинетического уравнения и вычислении коэффициентов σ, β и $\varkappa$ заключается в необходимости определения для каждой конкретной модели твердого тела закона дисперсии $E = E(\mathbf{k})$ и зависимости $\tau(E)$, отражающей механизм рассеяния носителей заряда на различных типах рассеивающих центров.

§ 9.6. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Работа выхода. Электронный газ удерживается в кристалле полем положительных ионов решетки. Потенциальная энергия электрона в таком поле меньше потенциальной энергии электрона, находящегося вне кристалла, и для его удаления за пределы тела необходимо совершить некоторую работу.

Если усреднить потенциал положительных ионов вдоль кристалла, то электрон можно считать находящимся в потенциальной яме, размеры которой соответствуют размерам тела (рис. 9.23). Для удаления электрона, обладающего минимальной кинетической энергией, т. е. расположенного у дна ямы, должна быть затрачена энергия, равная высоте потенциального барьера у границы U_0 *(полная работа выхода)*. Чем выше кинетическая энергия электрона, тем меньшую работу необходимо совершить для его удаления из кристалла, в частности для электрона, находящегося на уровне Ферми, эта работа равна $U_0 - E_{\text{F}}$.

В металлах при $T = 0$ электроны заполняют все энергетические уровни вплоть до уровня Ферми, поэтому минимальная энергия, требуемая для удаления самого быстрого электрона, равна $U_0 - E_{\text{F}}$. Работу, которую необходимо совершить для удаления электрона с энергией, соответствующей уровню Ферми, на такое расстояние от тела, где можно пренебречь его воздействием на электрон, называют *термодинамической работой выхода* (или просто работой выхода):

$$e\varphi = U_0 - E_{\text{F}}. \tag{9.92}$$

При $T > 0$ в металле появляются электроны на уровнях выше уровня Ферми, но и в этом случае работу выхода отсчитывают от уровня E_{F}. При этом учитывают, что удаление электронов с энергией, меньшей E_{F}, нарушает равновесие в кристалле и вызывает переход быстрых электронов на освободившиеся уровни с выделением энергии и нагревом кристалла. Таким образом, затраченная работа не является работой выхода в чистом виде — часть ее расходуется на нагрев тела. Удаление же электронов с энергией $E > E_{\text{F}}$

вызывает, наоборот, переход оставшихся электронов на более высокие уровни с отбором энергии от решетки и ее охлаждением, так что удаление электронов из тела происходит не только за счет затраченной работы, но частично и за счет внутренней энергии кристалла. Только при удалении электрона с уровня Ферми равновесие в кристалле не нарушается.

Аналогичная картина наблюдается также в полупроводниках, где, как правило, электроны расположены либо выше, либо ниже уровня Ферми и их удаление вызывает либо нагрев, либо охлаждение кристалла. Поэтому и в полупроводниках работу выхода принято отсчитывать от уровня Ферми, хотя на нем может вообще не оказаться электронов.

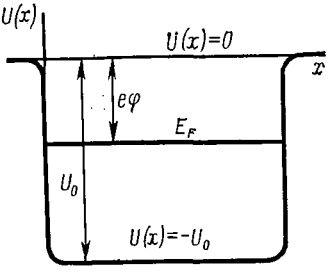


Рис. 9.23

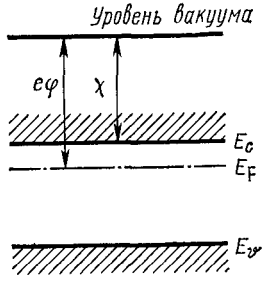


Рис. 9.24

Помимо термодинамической работы выхода в полупроводниках различают *электронное сродство* или *внешнюю работу выхода* χ, равную минимальной энергии, которую следует сообщить электрону дна зоны проводимости для его удаления из кристалла. На энергетической диаграмме она равна разности энергий, соответствующих уровням вакуума и дна зоны проводимости (порядка 1—6 эВ, рис. 9.24).

Результаты экспериментальных исследований дают для одних и тех же веществ различные значения работы выхода, что обусловлено рядом причин. В частности, обнаружено, что различные грани монокристалла имеют несколько отличную высоту потенциального барьера. Кроме того, на высоту барьера и, следовательно, на работу выхода оказывает существенное влияние наличие на поверхности атомов посторонних веществ, которые за счет ионизации или поляризации полем решетки создают у ее границы двойной слой электрических зарядов, искажающих форму потенциального барьера. Например, присутствие атомов элементов групп I и II Периодической системы, отдающих валентные электроны кристаллу и заряжающихся положительно, приводит к уменьшению работы выхода, тогда как кислород и галоиды вызывают обратный эффект. В наибольшей степени влияние поверхностных атомов проявляется в случаях, когда они покрывают кристалл моноатомной пленкой.

В последнее время для повышения чувствительности фотоэлектронных приборов разработана методика создания полупроводников

с *отрицательным электронным сродством*, у которых энергетический уровень вакуума у поверхности кристалла расположен ниже дна зоны проводимости для электронов в объеме тела, так что электроны даже с самых нижних уровней зоны проводимости могут выйти в вакуум.

Отрицательного электронного сродства добиваются легированием полупроводника типа $A^{III}B^{V}$ акцепторной примесью, приводящим к искривлению (снижению) уровней энергетических зон вблизи поверхности, а также уменьшением высоты потенциального барьера с помощью поверхностной пленки атомов, главным образом цезия.

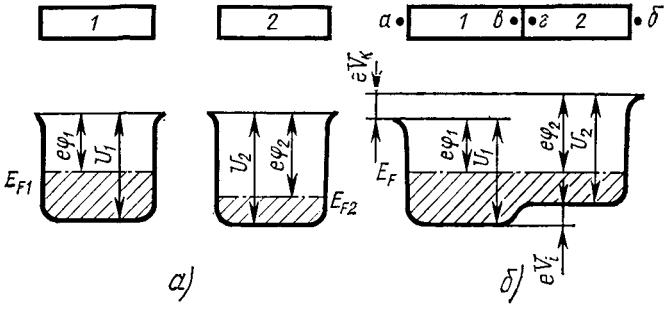


Рис. 9.25

Работа выхода, особенно для примесных полупроводников, сильно зависит от температуры в связи с изменением положения уровня Ферми. Кроме того, с ростом температуры изменяется плотность поверхностного покрытия, что также сказывается на величине $e\varphi$.

В заключение отметим, что работа выхода дырочных полупроводников, как правило, больше, чем у электронных.

Контакт двух металлов. Приведем в соприкосновение два разнородных металла с работами выхода $e\varphi_1$ и $e\varphi_2$ (рис. 9.25, *а*). Между ними начнется интенсивный обмен электронами, и поскольку $E_{F1} > E_{F2}$, электроны будут преимущественно перетекать из первого тела на свободные и ниже расположенные уровни второго тела, которое вследствие этого зарядится отрицательно. Потенциальная энергия электронов тела, заряжающегося отрицательно, возрастает, тогда как у электронов тела, заряжающегося положительно, она уменьшается, и по мере зарядки тел энергетические уровни, включая уровень Ферми, снизятся в первом металле и повысятся во втором (рис. 9.25, *б*). В состоянии равновесия уровни Ферми обоих тел выравниваются, при этом между точками вакуума (например, *а* и *б*), расположенными в непосредственной близости от поверхностей соприкасающихся тел (вне линии контакта), устанавливается разность потенциалов $V_к$, называемая *внешней контактной разностью потенциалов* (или просто контактной разностью потенциалов) и определяемая разностью работ выхода $e\varphi_2$ и $e\varphi_1$ или потенциалов выхода φ_2 и φ_1:

$$V_к = (e\varphi_2 - e\varphi_1)/e = \varphi_2 - \varphi_1. \qquad (9.93)$$

Строгое обоснование выравнивания уровней Ферми может быть проведено на основе уравнений термодинамики, показывающих, что в состоянии равновесия, когда энергия системы тел минимальна, уровни Ферми каждого тела должны находиться на одной высоте. Выравнивание уровней Ферми в металлах обеспечивается переходом незначительной части электронов из приповерхностного слоя одного тела в другое, так что концентрация электронного газа практически не меняется и проводимость контакта не отличается от проводимости металла.

Для возникновения внешней контактной разности потенциалов не обязательно приводить тела в непосредственный контакт. Достаточно создать условия для обмена электронами, например за счет термоэлектронной эмиссии. В цепи, состоящей из нескольких последовательно включенных металлических проводников, величина $V_к$ между крайними телами не зависит от работ выхода промежуточных тел.

После соприкосновения тел и выравнивания уровней Ферми обмен электронами определяется разностью кинетических энергий электронов, находящихся на уровне Ферми, т. е. $E_{F1}-E_{F2}$, если отсчет ведется от дна зоны проводимости. Более быстрые электроны переходят из первого тела во второе (так как $E_{F1} > E_{F2}$), создавая вдоль линии контакта (между точками *в* и *г*) *внутреннюю контактную разность потенциалов*:

$$V_i = \frac{1}{e}(U_1 + eV_к - U_2) = \frac{1}{e}(E_{F1} - E_{F2}). \qquad (9.94)$$

Энергии E_{F1} и E_{F2} определяются концентрациями электронов проводимости, следовательно, внутренняя контактная разность потенциалов создается в конечном счете за счет диффузии электронов из металла с большей концентрацией электронного газа в металл с меньшей концентрацией. Равновесие устанавливается тогда, когда диффузионный ток становится равным встречному дрейфовому току, создаваемому полем внутренней контактной разности потенциалов.

Положение уровня Ферми в металле хотя и слабо, но зависит от температуры [см. формулы (8.33), (8.34)], поэтому зависит от температуры и величина V_i:

$$V_i = \frac{1}{e}\left[(E_{F01} - E_{F01}) + \frac{\pi^2}{12}(kT)^2\left(\frac{1}{E_{F02}} - \frac{1}{E_{F01}}\right)\right]. \qquad (9.95)$$

Здесь $E_{F01} = E_{F1}|_{T=0}$ и $E_{F02} = E_{F2}|_{T=0}$.

Зависимость $V_i(T)$ является одной из причин появления термоэлектрических эффектов.

Внутренняя контактная разность потенциалов — малая величина и не превышает в металлах 10^{-2} В, тогда как внешняя контактная разность потенциалов может достигать нескольких вольт.

Контактная разность потенциалов между электродами существенно влияет на работу электронных приборов, особенно если работы выхода изменяются со временем за счет напылений, отравления газами и т. д.

Контакт металла с полупроводником. На рис. 9.26 показаны энергетические диаграммы идеализированного контакта металла с полупроводником n-типа, работа выхода которого $e\varphi_п$ меньше работы выхода металла $e\varphi_м$ ($а$ — до приведения тел в контакт, $б$ — контакт в состоянии равновесия). В реальных контактах на зонную диаграмму оказывают влияние диэлектрический зазор между металлом и полупроводником и поверхностные электронные состояния на границе раздела.

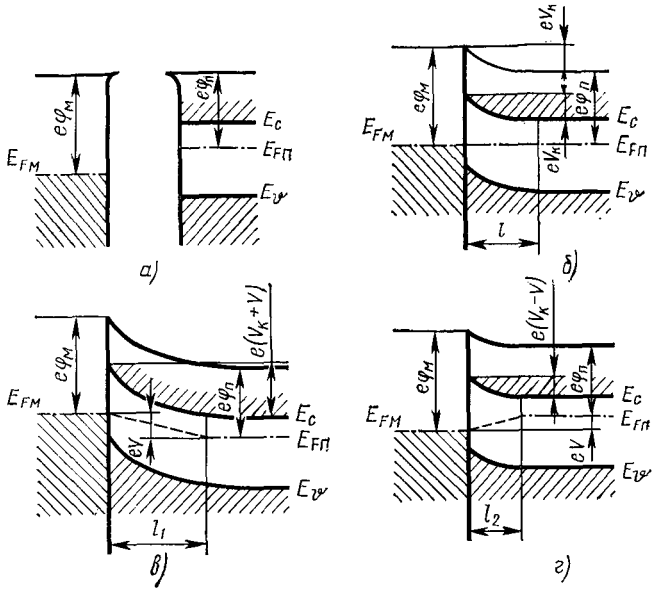


Рис. 9.26

В процессе установления равновесия уровни Ферми металла и полупроводника выравниваются благодаря преимущественному переходу электронов из полупроводника в металл, уровень Ферми которого расположен ниже, чем в полупроводнике.

Но в отличие от контакта двух металлов ширина l переходного слоя в полупроводнике, обедненного электронами, значительно выше (10^{-10} м в металле, 10^{-7} м в полупроводнике и до нескольких сантиметров в диэлектрике). Дело в том, что концентрация свободных электронов в полупроводнике на несколько порядков меньше, чем в металлах, и для выравнивания уровней Ферми необходим переход в металл электронов примерно из тысячи атомных слоев полупроводника. В результате в полупроводнике появляется приконтактный слой высокого сопротивления с почти постоянной плотностью положительного заряда — *запирающий слой*, называемый *барьером Шоттки*, на котором сосредоточено практически все падение приложенного напряжения.

Если работа выхода электронного полупроводника превышает работу выхода металла, то электроны переходят из приконтактного

слоя металла в полупроводник, создавая в нем область, обогащенную носителями заряда — *антизапирающий слой*. В случае приведения в контакт металла и дырочного полупроводника с работой выхода $e\varphi_п$ запирающий слой образуется при $e\varphi_м < e\varphi_п$, антизапирающий — при $e\varphi_м > e\varphi_п$. Контакты, в которых образуется антизапирающий слой, не обладают выпрямляющими свойствами.

Электроны, переходящие в металл из полупроводника n-типа, оставляют в запирающем слое нескомпенсированный положительный заряд ионизированных доноров и в то же время увеличивают отрицательный заряд в приконтактном монослое металла. В результате между металлом и полупроводником возникает контактная разность потенциалов $V_к$, определяемая разностью работ (потенциалов) выхода:

$$V_к = (e\varphi_м - e\varphi_п)/e = \varphi_м - \varphi_п. \qquad (9.96)$$

Поле контактной разности потенциалов много слабее поля атомов решетки, так что нарушений зонной структуры не происходит, однако в запирающем слое зоны искривляются по параболическому закону относительно координаты (как показывает решение уравнения Пуассона для переходной области полупроводника). По мере перемещения из полупроводника в металл электрон движется против сил поля контактной разности потенциалов, поэтому его потенциальная энергия возрастает и энергетические зоны, характеризующие зависимость энергии от координаты, искривляются вверх. Поле контактной разности потенциалов, так же как и внешнее поле, сосредоточено в переходной области (запирающем слое), ширина l которой зависит от разности потенциалов и концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике, т. е. от степени легирования. В состоянии равновесия

$$l = \left(\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0 V_к}{en}\right)^{1/2}. \qquad (9.97)$$

Характер протекания тока сквозь запирающий слой определяется соотношением между шириной слоя l и длиной свободного пробега электронов Λ_e. В зависимости от этого соотношения процессы, происходящие в контакте металл — полупроводник, можно рассматривать с точки зрения различных теорий.

Диодная теория выпрямляющего контакта рассматривает переходы металл — полупроводник при $l \ll \Lambda_e$, когда электроны не испытывают рассеяния в запирающем слое, который можно в этом случае отождествить с вакуумным промежутком.

В состоянии равновесия ток электронов из металла в полупроводник I_{01} равен встречному электронному току I_{02} и суммарный ток через контакт $I_0 = I_{02} - I_{01} = 0$. С приложением внешнего напряжения V в обратном направлении (рис. 9.26, *в*), т. е. таким образом, чтобы оно складывалось с контактной разностью потенциалов, высота потенциального барьера для электронов, переходящих из металла в полупроводник, не изменится, тогда как для электронов, движущихся во встречном направ-

лении, потенциальный барьер возрастет на eV за счет тормозящего действия внешней разности потенциалов. Электроны проводимости в невырожденном полупроводнике подчиняются статистике Максвелла—Больцмана и $n(E) \sim e^{-\frac{E-E_F}{kT}}$, поэтому увеличение потенциального барьера на eV уменьшает в $e^{\frac{eV}{kT}}$ раз число электронов полупроводника, способных преодолеть барьер и перейти в металл. В результате ток из полупроводника в металл уменьшается и становится равным $I_2 = I_{02} e^{-\frac{eV}{kT}}$, ток из металла в полупроводник не изменяется $I_1 = I_{01} = I_{02}$, а суммарный ток через переход

$$I = I_2 - I_1 = I_{02}\left(e^{-\frac{eV}{kT}} - 1\right). \qquad (9.98)$$

С приложением внешнего напряжения в прямом направлении (рис. 9.26, *г*), т. е. таким образом, чтобы оно компенсировало контактную разность потенциалов, потенциальный барьер для электронов полупроводника уменьшается на eV и выражения для токов примут вид

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= I_{01} = I_{02}, \\ I_2 &= I_{02} e^{\frac{eV}{kT}}, \\ I &= I_{02}\left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1\right). \end{aligned}\right\} \qquad (9.99)$$

Следовательно, зависимость тока через контакт металл—полупроводник от приложенного напряжения может быть записана в виде

$$I = I_{02}\left(e^{\pm\frac{eV}{kT}} - 1\right), \qquad (9.100)$$

где знаки «+» и «—» соответствуют прямому и обратному включениям внешнего напряжения.

Из выражения (9.100) видно, что контакт металл—полупроводник может при определенных условиях обладать униполярной проводимостью и использоваться как выпрямляющее устройство. При подаче обратного напряжения, для которого выполняется условие $eV \gg kT$, это выражение сводится к $I = -I_{02}$, т. е. ток I_{02} представляет собой ток насыщения в обратном направлении. Согласно диодной теории

$$I_{02} = \frac{1}{4} en \langle v \rangle e^{-\frac{eV_к}{kT}}, \qquad (9.101)$$

где n и $\langle v \rangle$—концентрация и средняя тепловая скорость носителей заряда в полупроводнике.

Диффузионная теория, рассматривающая движение электронов в запирающем слое при $l \gg \Lambda_e$, приводит к выражению, аналогичному (9.100), однако ток насыщения при этом меньше, чем в тонком запирающем слое, и зависит от приложенного напряжения.

В диффузионной теории учитывается, что электроны в толстом запирающем слое испытывают большое число столкновений и ток представляет собой разность тока, создаваемого электрическим полем, и диффузионного тока, появляющегося за счет градиента концентрации носителей заряда (концентрация электронов в запирающем слое ниже, чем в объеме полупроводника, поэтому электроны проводимости диффундируют к контакту, тогда как поле контактной разности потенциалов ускоряет их в противоположном направлении). Здесь в отличие от диодной теории необходимо учитывать изменение ширины запирающего слоя при перемене полярности приложенного напряжения.

При обратном включении источника питания ширина и сопротивление запирающего слоя увеличиваются, поскольку внешнее поле вытягивает электроны из переходной области:

$$l_1 = \left[\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0 (V_к + V)}{en}\right]^{1/2} > l. \qquad (9.102)$$

Включение внешнего поля в прямом направлении вызывает уменьшение ширины запирающего слоя:

$$l_2 = \left[\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0 (V_к - V)}{en}\right]^{1/2} < l \qquad (9.103)$$

и увеличение проводимости контакта. При $V = V_к$ запирающий слой исчезает и удельное сопротивление контакта становится таким же, как в объеме полупроводника.

***p-n*-переход.** Контакт двух полупроводников с разным типом электропроводности (*p-n-переход*) является основным элементом большинства полупроводниковых приборов. Известно несколько методов получения *p-n*-перехода (сплавление, вытягивание, диффузия, эпитаксиальное наращивание, ионное легирование), целью которых является создание перехода в одном монокристалле для уменьшения количества неоднородностей структуры на границе, способных стать центрами рекомбинации носителей заряда.

В случае приведения в контакт электронного и дырочного полупроводников (рис. 9.27, *а*, *б*) между ними начинается интенсивный обмен носителями заряда. Концентрация свободных электронов в полупроводнике *n*-типа выше, чем в полупроводнике *p*-типа, а концентрация дырок в полупроводнике *p*-типа выше по сравнению с полупроводником *n*-типа. За счет разности концентраций электроны из полупроводника *n*-типа диффундируют в полупроводник *p*-типа, оставляя в приконтактном слое полупроводника *n*-типа нескомпенсированный положительный заряд ионов донорной примеси. Дырки в свою очередь диффундируют в полупроводник *n*-типа, в результате чего в приконтактном слое полупроводника *p*-типа возникает отрицательный заряд ионов акцепторной примеси. Все энергетические уровни зарядившегося положительно полупроводника *n*-типа снижаются, а энергетические уровни полупроводника *p*-типа повышаются, и между полупроводниками возникает поле контактной разности потенциалов $V_к$, которое будет возрастать до тех пор,

пока не вызовет встречного тока носителей заряда, уравновешивающего диффузионный ток. Преимущественное перетекание зарядов прекратится после выравнивания уровней Ферми (примерно через 10^{-9} с), когда $eV_к = e(\varphi_p - \varphi_n)$.

Область перехода обеднена свободными носителями заряда и содержит в основном неподвижные заряды ионов примесей, поэтому p-n-переход, несмотря на малую ширину $l \approx 10^{-6} \div 10^{-8}$ м, обла-

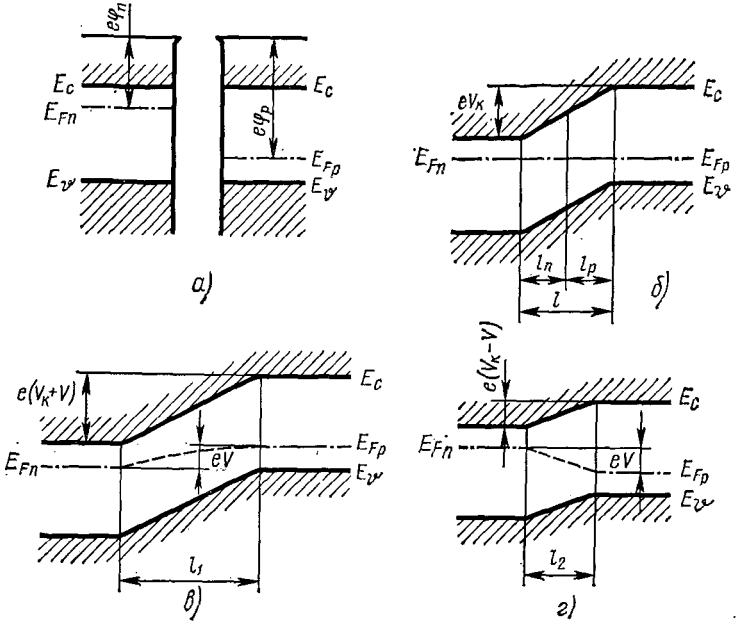


Рис. 9.27

дает большим сопротивлением, во много раз превышающим сопротивление остальной части полупроводников, и можно считать, что с приложением внешнего напряжения оно целиком сосредоточивается в переходной области.

Поле контактной разности потенциалов, созданной зарядами неподвижных ионов ($\sim 10^5 - 10^6$ В/м), как и в случае контакта металл — полупроводник, искривляет энергетические зоны в пределах p-n-перехода. Там же, где поле отсутствует, потенциал постоянен и искривления зон за пределами переходной области нет (рис. 9.27, *б*). Для невырожденных полупроводников контактная разность потенциалов

$$V_к = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_n}{n_p} = \frac{kT}{e} \ln \frac{p_p}{p_n}, \qquad (9.104)$$

где n_n и p_n — концентрация электронов проводимости и дырок в полупроводнике n-типа; n_p и p_p — то же, для полупроводника p-типа.

Из выражения (9.104) видно, что контактная разность потенциалов увеличивается с ростом уровня легирования полупроводников.

Если концентрации примесей в донорном и акцепторном полупроводниках равны соответственно N_d и N_a, то размеры обеих частей перехода относятся как $l_n/l_p = N_a/N_d$. При равных концентрациях примесей $l_n = l_p$ и переход называется симметричным, при $l_n \neq l_p$ переход несимметричен. В условиях равновесия полная ширина перехода (так называемого резкого перехода)

$$l = \left(\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0}{e} V_к \frac{n_n + p_p}{n_n p_p} \right)^{1/2}. \qquad (9.105)$$

В отсутствие внешнего электрического поля суммарный ток через p-n-переход равен нулю и состоит из взаимно уравновешивающих встречных потоков основных и неосновных носителей заряда.

Ток основных носителей заряда (электронов из n-области I_{e0} и дырок из p-области I_{p0}) обусловлен их диффузией через границу перехода за счет разности концентраций. В процессе диффузии носители заряда преодолевают тормозящее действие контактной разности потенциалов, а перейдя в полупроводник с другим типом электропроводности, становятся там неосновными носителями заряда и рекомбинируют, так что концентрация их спадает от границы перехода и на некотором расстоянии уже не отличается от равновесной концентрации неосновных носителей заряда.

Встречный ток неосновных носителей заряда (электронов из p-области I'_{e0} и дырок из n-области I'_{p0}) определяется тепловыми процессами их генерации и дальнейшей диффузией в область перехода. Попавшие в переходную область неосновные носители заряда ускоряются полем контактной разности потенциалов и создают дрейфовый ток, направленный навстречу диффузионному току основных носителей заряда. В условиях равновесия электронные и дырочные составляющие токов равны друг другу ($I_{e0} = I'_{e0}$ и $I_{p0} = I'_{p0}$) и полный ток через переход равен нулю.

После приложения к p-n-переходу внешнего напряжения V в обратном направлении, т. е. в направлении контактной разности потенциалов (плюс на n-области и минус на p-области), уровни Ферми обоих полупроводников смещаются относительно друг друга на величину eV и равновесное состояние системы нарушается (рис. 9.27, *в*).

Приложенное поле выводит заряженные частицы из области перехода, оставляя там неподвижные заряды ионов примесей. В результате ширина и сопротивление переходной области возрастают.

$$l_1 = \left[\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0}{e} (V_к + V) \frac{n_n + p_p}{n_n p_p} \right]^{1/2}. \qquad (9.106)$$

Токи основных носителей заряда уменьшаются в $e^{\frac{eV}{kT}}$ раз, поскольку для них высота потенциального барьера увеличивается на eV, тогда как токи неосновных носителей заряда, которым не приходится преодолевать потенциальный барьер, не изменяются. Число неосновных носителей заряда, прошедших p-n-переход, в первом приближении не зависит от приложенного напряжения, а определяется лишь скоростью тепловой генерации носителей заряда

и шириной области, из которой они могут, не рекомбинировав, попасть за счет диффузии в зону ускоряющего поля перехода. Суммарный ток через переход

$$I=(I_{e0}+I_{p0})\,e^{-\frac{eV}{kT}}-(I'_{e0}+I'_{p0})=(I'_{e0}+I'_{p0})\left(e^{-\frac{eV}{kT}}-1\right). \quad (9.107)$$

При $|eV|\gg kT$ ток через переход в обратном направлении стремится к насыщению, поскольку $e^{-\frac{eV}{kT}}\to 0$, и равен току неосновных носителей заряда:

$$I_{\text{нас}}=-(I'_{e0}+I'_{p0}). \quad (9.108)$$

Расчет дает для тока неосновных носителей заряда в узком p-n-переходе следующее выражение:

$$I'_{e0}+I'_{p0}=e\left(\frac{L_n n_p}{\tau_n}+\frac{L_p p_n}{\tau_p}\right), \quad (9.109)$$

где L_n—*диффузионная длина электронов в p-области* (расстояние от границы перехода, на котором концентрация электронов в p-области уменьшается в e раз); L_p—*диффузионная длина дырок в n-области;* τ_n и τ_p—среднее время жизни электронов в p-области и дырок в n-области.

Разность потенциалов V, приложенная в прямом направлении, уменьшает поле контактной разности потенциалов и снижает потенциальный барьер на величину eV (рис. 9.27, *г*). Ширина барьера также уменьшается:

$$l_2=\left[\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0}{e}(V_к-V)\frac{n_n+p_p}{n_n p_p}\right]^{1/2}. \quad (9.110)$$

Теперь число основных носителей заряда, способных преодолеть потенциальный барьер p-n-перехода, возрастает, облегчаются условия *инжекции* («впрыскивания») электронов в p-область и дырок в n-область, и ток увеличивается по сравнению с равновесным значением в $e^{\frac{eV}{kT}}$ раз. Поскольку неосновные носители заряда и в этом случае не преодолевают потенциального барьера, их ток остается неизменным и суммарный ток через переход в прямом направлении

$$I=(I_{e0}+I_{p0})\,e^{\frac{eV}{kT}}-(I'_{e0}+I'_{p0})=(I'_{e0}+I'_{p0})\left(e^{\frac{eV}{kT}}-1\right). \quad (9.111)$$

Объединяя выражения (9.107), (9.109) и (9.111), получим уравнение вольт-амперной характеристики p-n-перехода:

$$I=e\left(\frac{L_n n_p}{\tau_n}+\frac{L_p p_n}{\tau_p}\right)\left(e^{\pm\frac{eV}{kT}}-1\right), \quad (9.112)$$

где знаки «+» и «—» соответствуют прямому и обратному включениям.

Вид вольт-амперной характеристики, показывающей униполярный характер электропроводности p-n-перехода, показан на рис. 9.28.

Условия обмена носителями заряда в симметричном и несимметричном переходах различны. В несимметричном переходе электронная и дырочная составляющие токов не равны друг другу. При $N_a \gg N_d$ ток в прямом направлении создается в основном дырками и переход служит эмиттером дырок в n-область. При $N_a \ll N_d$ переход является эмиттером электронов в p-область.

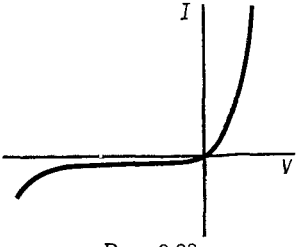


Рис. 9.28

Вид вольт-амперной характеристики существенно зависит от температуры перехода. При высоких температурах замедляется рост тока в прямом направлении с увеличением напряжения V. Одновременно возрастает скорость тепловой генерации неосновных носителей заряда и, следовательно, ток в обратном направлении. При температурах, когда электропроводность полупроводников становится собственной, уровни Ферми смещаются к середине запрещенной зоны и потенциальный барьер, а вместе с ним и выпрямляющие свойства исчезают.

Область p-n-перехода обеднена носителями заряда, и ее можно рассматривать как диэлектрическую прослойку между дырочным и электронным полупроводниками с зарядами противоположных знаков. Поэтому в переменных внешних полях сопротивление p-n-перехода становится комплексным, причем реактивность носит емкостный характер.

Пробой p-n-перехода. Туннельный эффект. При достижении некоторого напряжения на p-n-переходе в обратном направлении, называемого напряжением пробоя, начинается резкое увеличение обратного тока—*пробой перехода* (рис. 9.28). В зависимости от природы протекающих при этом процессов различают четыре основных типа пробоя—туннельный, лавинный, тепловой и поверхностный.

Туннельный (зинеровский) *пробой* возникает в узких переходах за счет туннельного просачивания электронов с примесных уровней или из валентной зоны полупроводника p-типа сквозь запрещенную зону в зону проводимости полупроводника n-типа, когда вследствие больших значений V примесные уровни или верхний уровень валентной зоны полупроводника p-типа смещаются выше нижнего уровня зоны проводимости полупроводника n-типа. Критическая напряженность поля, соответствующая началу туннельного пробоя, равна $10^7 - 10^8$ В/м.

Лавинный пробой p-n-перехода в значительной степени аналогичен лавинному пробою в газах. Он обусловлен процессами ударной ионизации атомов полупроводника, вызванной ускорением неосновных носителей заряда в поле перехода достаточной ширины, с лавинным нарастанием числа электронов и дырок.

При *тепловом пробое* энергия, выделяемая обратным током на сопротивлении p-n-перехода, повышает температуру перехода в условиях недостаточного теплоотвода, что в свою очередь вызывает увеличение обратного тока и дальнейший разогрев перехода.

Поверхностный пробой обусловлен влиянием поверхностных зарядов и диэлектрических свойств окружающей среды на высоту и форму потенциального барьера в месте выхода p-n-перехода на поверхность полупроводника и, следовательно, на условия возникновения ударной ионизации и туннельного просачивания электронов.

Свойства p-n-перехода существенно зависят от степени легирования полупроводников. При высокой степени легирования, когда

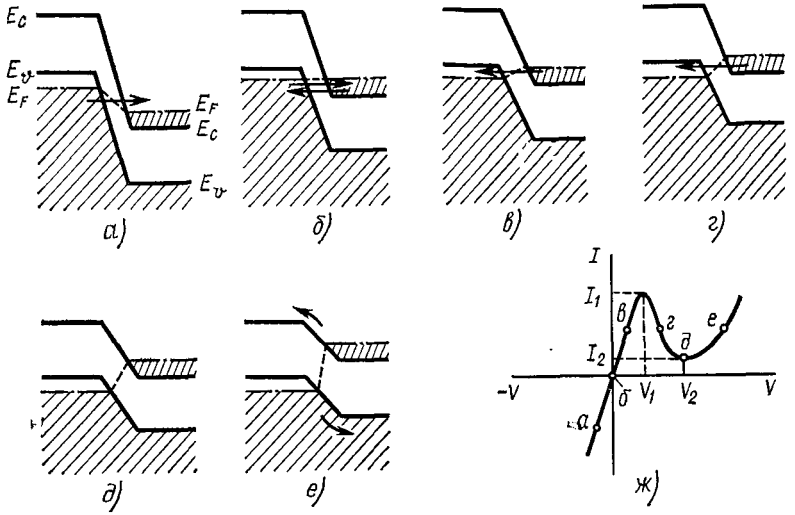


Рис. 9.29

концентрация примесей достигает $10^{24}—10^{26}$ м$^{-3}$, примесные атомы расположены настолько близко друг от друга, что волновые функции их электронов перекрываются и примесные уровни размываются в примесные зоны, которые в свою очередь перекрываются с зоной проводимости в n-области и валентной зоной в p-области, так что ширина запрещенной зоны уменьшается. Электронный и дырочный газы становятся вырожденными, и уровень Ферми располагается в зоне проводимости полупроводника n-типа и валентной зоне полупроводника p-типа. Энергетические зоны в области перехода сильно искривлены (рис. 9.29, *б*), а ширина переходной области мала. Появляется вероятность прямого туннельного перехода электронов сквозь потенциальный барьер. Туннельный эффект не зависит от температуры, поэтому диоды, использующие такие p-n-переходы (*туннельные диоды*), могут работать в широких температурных интервалах.

Принцип действия туннельного диода можно понять из рассмотрения энергетических диаграмм p-n-перехода, соответствующих различным точкам вольт-амперной характеристики (в.а.х.) (рис. 9.29, *ж*).

Плотность тока при туннельных переходах пропорциональна плотности занятых энергетических уровней по одну сторону перехода и плотности свободных уровней на той же высоте по другую сторону перехода.

При обратном напряжении на диоде электроны переходят из валентной зоны полупроводника p-типа на свободные уровни зоны проводимости полупроводника n-типа (рис. 9.29, *а*) и ток через p-n-переход значительно превышает встречный поток электронов (точка *а* на в.а.х.). При $V=0$ система находится в состоянии равновесия и уровни Ферми обоих полупроводников расположены на одной высоте (рис. 9.29, *б*). Поэтому движение электронов из полупроводника n-типа в полупроводник p-типа уравновешивается встречным потоком электронов и суммарный ток равен нулю (точка *б* на в.а.х.).

С ростом напряжения в прямом направлении (точка *в* на в.а.х.) ток обусловлен переходом электронов с заполненных уровней зоны проводимости полупроводника n-типа на свободные уровни валентной зоны полупроводника p-типа (рис. 9.29, *в*). При $V=V_1$ нижний край зоны проводимости полупроводника n-типа совпадает с уровнем Ферми в валентной зоне полупроводника p-типа. Дальнейший рост напряжения приведет к уменьшению числа занятых электронами уровней в n-области, расположенных напротив свободных уровней в p-области, и одновременно к тому, что напротив части заполненных уровней зоны проводимости полупроводника n-типа окажется запрещенная зона p-области (рис. 9.29, *г*), так что ток начнет резко уменьшаться (точка *г* на в.а.х.) и достигнет минимума при совпадении верхнего уровня валентной зоны полупроводника p-типа с нижним уровнем зоны проводимости полупроводника n-типа (рис. 9.29, *д*, точка *д* на в.а.х.). При еще большем повышении напряжения в прямом направлении механизм электропроводности становится таким же, как в обычном p-n-переходе (диффузия), и ток снова возрастает (рис. 9.29, *е*, точка *е* на в.а.х.).

Таким образом, на вольт-амперной характеристике туннельного диода наблюдается участок отрицательного дифференциального сопротивления, что позволяет использовать диод в качестве активного элемента генератора, усилителя или преобразователя высокочастотных колебаний. Для эффективного туннельного обмена электронами напряженность поля в p-n-переходе должна быть порядка 10^8 В/м, так что уровень легирования должен обеспечивать ширину перехода около 10 нм.

Важным параметром диода является отношение пикового тока I_1 к току впадины I_2, определяющее наклон падающего участка характеристики и зависящее от материала и технологии изготовления p-n-перехода. В реальных приборах ток I_2 всегда несколько больше диффузионного тока обычного p-n-перехода за счет размытости границ энергетических зон при наличии большого числа примесей и, кроме того, за счет присутствия посторонних примесей, приводящих к образованию локальных уровней в запрещенной зоне, на которые могут переходить электроны в результате туннельного эффекта с последующим «падением» в валентную зону.

Работа туннельного диода не связана с медленными процессами рекомбинации и диффузии, время же туннельного прохождения барьера имеет порядок 10^{-13} с, поэтому туннельные диоды можно

использовать на очень высоких частотах (десятки гигагерц). Область рабочих напряжений не превышает десятых долей вольта и потребление энергии невелико, что в совокупности с высоким быстродействием делает туннельные диоды пригодными для применения в вычислительной технике.

Разновидностью туннельного диода является *обращенный диод*, в котором полупроводники по обе стороны перехода близки к вырождению и уровень Ферми расположен вблизи дна зоны проводимости в n-области и верхнего края валентной зоны в p-области. Вольт-амперная характеристика такого p-n-перехода совпадает с вольт-амперной характеристикой туннельного диода при $V<0$ и почти совпадает с вольт-амперной характеристикой обычного диода при $V>0$. Область характеристики вблизи $V=0$ сильно нелинейна, и обращенный диод можно использовать для детектирования и преобразования очень слабых сигналов (доли вольта) на высоких частотах.

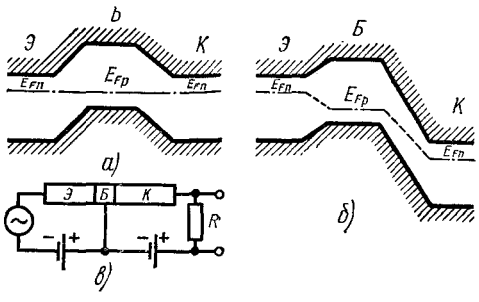


Рис. 9.30

Транзисторы. Последовательное соединение двух p-n-переходов в одном кристалле образует полупроводниковый триод (*транзистор*), служащий так же, как и электровакуумный триод, для усиления электрических колебаний, но отличающийся меньшими размерами, малым потреблением мощности и высокой надежностью. Наиболее распространены плоскостные транзисторы, образованные двумя плоскими p-n-переходами и имеющие либо p-n-p-, либо n-p-n-структуру.

На рис. 9.30 представлены электрическая схема и энергетические диаграммы транзистора типа n-p-n (*а* — в отсутствие напряжений, *б* — при наличии напряжений). Левый переход, называемый *эмиттерным*, включается в прямом напряжении, правый переход, называемый *коллекторным*, — в обратном. Поток электронов из *эмиттера* диффундирует сквозь *базу* к *коллектору* и уменьшает сопротивление коллекторного перехода, вызывая увеличение тока в цепи коллектора и рост напряжения на нагрузке R. Малая проводимость коллекторного перехода позволяет включать в его цепь большое нагрузочное сопротивление, поэтому небольшие изменения коллекторного тока вызывают значительное изменение напряжения на резисторе R.

Толщина базы невелика — много меньше диффузионной длины неосновных носителей заряда (электронов), а степень легирования меньше, чем у эмиттера, поэтому электроны доходят от эмиттера до коллектора, практически не рекомбинируя в базе. Приближенно можно считать ток коллектора равным току электронов, вышедших

из эмиттера, но поскольку сопротивление в коллекторной цепи много выше, чем в эмиттерной, выходная мощность больше входной, так что транзистор может служить усилителем мощности и напряжения.

Аналогично работает транзистор типа *p-n-p*, только связь между эмиттером и коллектором осуществляется потоком дырок.

На рис. 9.30, *в* показано включение транзистора по схеме *с общей базой*. При включении транзистора по схеме *с общим эмиттером* входной сигнал подается между эмиттером и базой, а выходной снимается между эмиттером и коллектором. В такой схеме возможно усиление по напряжению и току.

Частотные свойства транзистора в значительной степени определяются шириной базы, так как на высоких частотах время диффузии электронов сквозь базу становится соизмеримым с периодом колебаний и не все носители заряда успевают дойти до коллектора. Кроме того, траектории электронов при диффузии сквозь базу неодинаковы и время движения различно, что приводит к искажению формы усиливаемого высокочастотного сигнала. Однако идти по пути уменьшения ширины базы не всегда удается из-за опасности пробоя. Поэтому для высокочастотных приборов между базой и коллектором вводят слой собственного полупроводника, создавая структуры типа *p-n-i-p* или *n-p-i-n*, в которых сопротивление *i*-слоя вызывает появление сильного электрического поля. В результате носители заряда диффундируют сквозь тонкую базу и затем ускоряются полем *i*-слоя, так что время движения в базе очень мало и транзистор может быть использован на высоких частотах.

Возможны и иные комбинации электронно-дырочных переходов для получения полупроводниковых приборов различного назначения, которые здесь не рассматриваются.

Гетеропереходы. *Гетеропереход* представляет собой контакт двух различных полупроводников с неодинаковой шириной энергетических зон (в отличие от рассмотренных *гомопереходов*, образованных в кристалле одного вещества). В более широком смысле понятие «гетеропереход» объединяет не только контакт двух полупроводников, но вообще контакт двух разнородных веществ, например металла и полупроводника. Даже обычные *p-n*-переходы можно рассматривать как частный случай гетероперехода.

Слоистые структуры, содержащие различные вещества — металлы, полупроводники, диэлектрики *(гетероструктуры)*, получают все большее распространение в электронике и позволяют значительно разнообразить свойства твердотельных приборов. Наибольший интерес представляют полупроводниковые *p-n*-, *n-n*- и *p-p*-гетеропереходы.

Создание гетеропереходов связано с трудностью подбора таких веществ, кристаллические решетки которых имели бы минимальные структурные отличия (желательно совпадение постоянных решетки с точностью до 0,5%) и одинаковые коэффициенты теплового расширения, в противном случае в месте контакта возникают сущест-

венные неоднородности, в первую очередь дислокации. Для получения гетеропереходов используют методы эпитаксиального выращивания кристаллов, граничного плавления, вакуумного осаждения одного полупроводника на другой. В качестве примеров полупроводниковых гетеропереходов можно назвать переходы типа AlAs — — GaAs, GaAs — $Al_xGa_{1-x}As$, GaAs — $In_xGa_{1-x}As$, GaAs — Ge, GaAs — — GaP, GaAs — InAs, ZnSe — ZnTe и др.

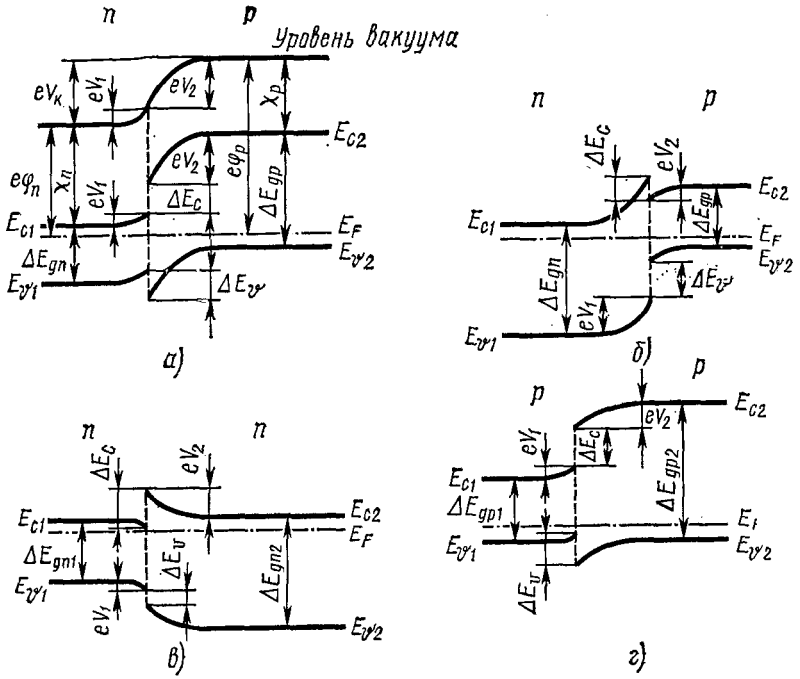


Рис. 9.31

На рис. 9.31 представлены энергетические диаграммы идеально резких гетеропереходов с различной шириной запрещенной зоны.

Видны основные особенности полупроводникового гетероперехода — неодинаковая высота потенциального барьера для электронов и дырок и разрыв зон на границе раздела (ΔE_c и ΔE_v).

Действительно, с приведением в контакт обоих полупроводников устанавливается равновесное состояние за счет обмена носителями заряда, и уровни Ферми выравниваются, что приводит к появлению разрывов в положении энергетических зон. Разрыв в зоне проводимости определяется разностью внешних работ выхода, разрыв в валентной зоне зависит также от соотношения размеров запрещенных зон.

Неоднородности кристаллической решетки в месте контакта в случае разницы постоянных решетки более 1% или при несовпадении коэффициентов теплового расширения приводят к образованию до-

полнительных граничных энергетических уровней. Заряды, скапливающиеся на граничных уровнях, могут вызывать дополнительный изгиб энергетических зон.

Важная особенность гетероперехода состоит в наличии различных условий движения для электронов и дырок, связанных с неодинаковостью потенциальных барьеров, и хотя высота барьеров зависит от приложенного внешнего напряжения или освещения гетероперехода, разница в условиях движения носителей заряда при этом все равно сохраняется.

На рис. 9.31, *а* представлена энергетическая диаграмма *n*-*p*-гетероперехода с более широкой запрещенной зоной в *p*-области ($\Delta E_{gp} > \Delta E_{gn}$). Полная контактная разность потенциалов определяется разностью работ выхода или суммарным изгибом зон:

$$V_к = \frac{e\varphi_p - e\varphi_n}{e} = \frac{eV_1 + eV_2}{e} = V_1 + V_2. \qquad (9.113)$$

Электронам, движущимся из *n*-области в *p*-область, необходимо преодолеть высокий потенциальный барьер $E_{c2} - E_{c1}$, тогда как на пути дырок из *p*-области в *n*-область (с уровня E_{v2} на уровень E_{v1}) находится более низкий пикообразный барьер, и, таким образом, ток через переход будет осуществляться преимущественно носителями заряда одного знака — дырками, которые инжектируются из полупроводника *p*-типа в полупроводник *n*-типа.

По-иному ведет себя *n*-*p*-гетеропереход при $\Delta E_{gn} > \Delta E_{gp}$. Потенциальный барьер для дырок из *p*-области значительно выше, чем для электронов из *n*-области (рис. 9.31, *б*), и дырочная составляющая тока через переход пренебрежимо мала по сравнению с электронной. Справа от разрыва в зоне проводимости образуется впадина (потенциальная яма, накапливающая электроны). Механизм прохождения электронов через барьер в зоне проводимости зависит от величины пика ΔE_c. Возможны три различных механизма движения электронов — инжекция через барьер (над барьером), как в гомопереходе при достаточной энергии частиц, туннелирование сквозь пик и рекомбинация носителей заряда на границе раздела при наличии большого числа дефектов решетки. Ток через гетеропереход в прямом направлении экспоненциально зависит от приложенного напряжения. При малых значениях V

$$I \sim \exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right), \qquad (9.114)$$

где η — коэффициент, учитывающий генерацию и рекомбинацию носителей заряда на границе раздела и равный нескольким единицам.

При бóльших значениях V связь тока с напряжением описывается формулой

$$I \sim \exp(AV)\exp(BT), \qquad (9.115)$$

где A и B — константы, не зависящие от напряжения и температуры.

Энергетические диаграммы *изотипных гетеропереходов* n-n- и p-p-типов представлены на рис. 9.31, *в*, *г*. Условия движения электронов в n-n-структуре неодинаковы по обе стороны контакта, поэтому вольт-амперная характеристика несимметрична, и гетеропереход может быть использован для выпрямления. Это же справедливо и для дырок в p-p-гетеропереходе.

Поскольку в создании тока участвуют лишь основные носители заряда и при переключении полярности внешнего напряжения не происходит рекомбинации неосновных носителей заряда, как в гомопереходе, инерционность процесса переключения мала́ (аналогичная картина наблюдается и в контакте металл—полупроводник с барьером Шоттки). На этом свойстве изотипных гетеропереходов основано создание высокоскоростного переключательного диода с временем переключения порядка десятых долей наносекунды.

Это лишь один из примеров использования гетеропереходов в электронной технике. Усовершенствование технологии создания гетероструктур позволило развернуть широкие исследования в области физики гетеропереходов и разработки различных устройств с новыми свойствами, которыми не обладают гомопереходы. Кроме того, применение гетеропереходов в использовавшихся ранее приборах с гомопереходами позволяет существенно улучшить их параметры.

На основе гетеропереходов разработаны транзисторы с широкозонным эмиттером, в которых обеспечивается интенсивная инжекция носителей заряда в базу без сильного легирования эмиттера, инжекционные гетеролазеры—источники когерентного излучения, работающие в непрерывном режиме при комнатной температуре, силовые полупроводниковые диоды, туннельные диоды с большим отношением I_1/I_2, широкополосные фотоприемники, преобразователи излучения и светодиоды, различные приборы оптоэлектроники и множество других электронных приборов и устройств.

Сфера использования гетеропереходов непрерывно расширяется и их применение в электронике весьма перспективно.

§ 9.7. ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Свойства полупроводниковых структур существенно зависят от состояния их поверхности, представляющей собой очевидное нарушение объемной упорядоченности кристаллической решетки. Незавершенность валентных связей у атомов поверхности делает ее способной активно взаимодействовать с окружающей средой. Особое влияние оказывают поверхностные эффекты на работу тонкопленочных полупроводниковых схем, у которых велико отношение площади поверхности к объему. Механизм электропроводности в тонких пленках также имеет некоторые особенности. В связи с этим необходимо кратко рассмотреть явления на поверхности полупроводников и в тонких пленках твердых тел.

Поверхностные энергетические состояния и энергетическая диаграмма. Энергетическая структура у поверхности тела отлича-

ется наличием *поверхностных состояний* — локальных энергетических уровней, расположенных, как правило, в запрещенной зоне. Электроны или дырки на этих уровнях концентрируются у поверхности полупроводника.

Поверхностные состояния существуют даже в идеальном кристалле. Решение уравнения Шредингера с учетом нарушения периодичности структуры у границы тела показывает, что в кристалле имеются дополнительные разрешенные энергетические уровни, локализованные у поверхности *(уровни Тамма)* с плотностью порядка 10^{19} м$^{-2}$ (см. § 8.4). В идеальных кристаллах к образованию поверхностных состояний приводит также наличие нескомпенсированных валентных связей у атомов на границе решетки *(уровни Шокли)*. Плотность уровней Шокли, так же как и уровней Тамма, определяется концентрацией поверхностных атомов и равна 10^{19} м$^{-2}$.

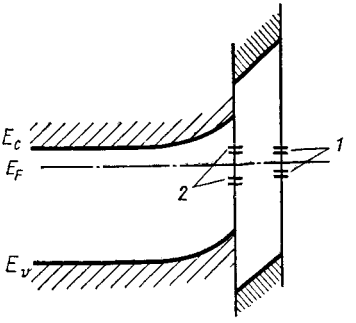


Рис. 9.32

В реальных кристаллах основную роль играют уровни, связанные с искажением потенциала решетки у границы за счет адсорбированных на поверхности атомов или ионов примеси и дефектов поверхности, образованных в процессе технологической обработки полупроводника. При большой концентрации дефектов поверхностные уровни расщепляются с образованием поверхностной энергетической зоны.

Подобно донорным или акцепторным уровням полупроводника поверхностные состояния могут обмениваться электронами с зоной проводимости или валентной зоной, что приводит к возникновению у поверхности заряженного слоя электронов или дырок. Как правило, полупроводник покрыт окисной пленкой (рис. 9.32), причем поверхностные уровни расположены по обе стороны пленки. Различают два типа поверхностных состояний — *быстрые (2) и медленные (1)*. К быстрым относят поверхностные состояния на границе полупроводник — окисел, так как время, в течение которого электроны переходят в эти состояния или возвращаются обратно в энергетические зоны (время релаксации), не превышает 10^{-7} с. Медленные поверхностные состояния располагаются с внешней стороны окисной пленки, поэтому прохождение электронов из зон полупроводника на эти уровни затруднено и требует времени более 10^{-2} с. Поверхностная плотность медленных состояний определяется в значительной степени окружающей газовой средой и превышает 10^{17} м$^{-2}$, тогда как плотность быстрых состояний, по-видимому, равна 10^{15} м$^{-2}$.

Появление поверхностного заряда в силу условия электрической нейтральности (равенства нулю суммарного заряда в объеме и на поверхности полупроводника) приводит к образованию приповерхно-

стного слоя объемного заряда противоположной полярности, компенсирующего заряды у поверхности. Образование объемного заряда связано с притяжением или отталкиванием основных носителей заряда силами электростатического взаимодействия с поверхностными зарядами. Толщина слоя объемного заряда в металлах, у которых концентрация электронов равна 10^{28} м$^{-3}$, не превышает 1 нм, и такой слой не влияет на свойства металла. В то же время в полупроводниках с концентрацией носителей заряда порядка 10^{21} м$^{-3}$ толщина слоя, компенсирующего поверх-

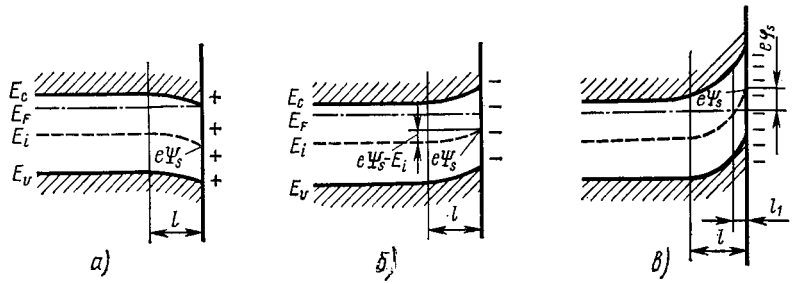


Рис. 9.33

ностный заряд, доходит до 1 мкм, а в собственных полупроводниках — до 100 мкм, и приповерхностный слой оказывает существенное влияние на электрическую проводимость. В зависимости от знака поверхностных зарядов и типа электропроводности полупроводника слой объемного заряда обогащен или обеднен основными носителями заряда и распределение потенциала от поверхности в глубь полупроводника аналогично распределению потенциала в контакте металл—полупроводник.

Решая уравнение Пуассона, можно показать, что энергетические зоны в области объемного заряда искривлены, причем степень искривления определяется плотностью поверхностных зарядов. На рис. 9.33 показан изгиб энергетических зон полупроводника n-типа при положительном (*а*) и отрицательном (*б*) поверхностных зарядах. В первом случае область объемного заряда l обогащена электронами, во втором — обеднена, так как основные носители заряда (электроны) отталкиваются от отрицательных поверхностных зарядов. Изгиб зон характеризуется разностью $e\Psi_s - E_i$, где E_i — энергетический уровень середины запрещенной зоны в объеме полупроводника, а Ψ_s — *электростатический потенциал поверхности*. Вводится также понятие *поверхностного потенциала* φ_s, определяемого соотношением

$$\varphi_s = (E_F - e\Psi_s)/e. \qquad (9.116)$$

При высокой плотности поверхностных зарядов одного знака с основными носителями заряда искривление зон может стать настолько большим, что уровень Ферми в приповерхностной области окажется ниже середины запрещенной зоны E_i в полупроводнике

n-типа (рис. 9.33, *в*), либо выше E_i в полупроводнике p-типа, и знак φ_s изменится на противоположный. В результате концентрация неосновных носителей заряда в приповерхностном слое l_1 превысит концентрацию основных носителей заряда и слой l_1 будет иметь иной тип электропроводности, чем остальная часть полупроводника (слой l_1 называется в этом случае *инверсным*). За счет инверсного слоя в полупроводнике образуется p-n-переход, свойства которого зависят от концентрации поверхностных состояний.

Поверхностная проводимость. Эффект поля. Изменение концентрации носителей заряда Δn и Δp в приповерхностном слое полупроводника сказывается прежде всего на его проводимости. Изменение проводимости может быть записано в виде

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_{ns} + \Delta p\mu_{ps}), \qquad (9.117)$$

где μ_{ns} и μ_{ps} — подвижность электронов и дырок в приповерхностном слое, которая может значительно отличаться от подвижности в объеме полупроводника за счет добавочного рассеяния на поверхности.

Как показывает расчет, величина $\Delta\sigma$ зависит от изгиба энергетических зон. Наличие обогащенного слоя вызывает увеличение проводимости. Обеднение приповерхностного слоя носителями заряда приводит к уменьшению проводимости, однако при большой концентрации поверхностных зарядов, одноименных с основными носителями, когда вместо обедненного слоя образуется инверсный слой, проводимость вновь возрастает. Очевидно, зависимость поверхностной проводимости от изгиба зон $e\Psi_s - E_i$ представляет собой кривую с минимумом.

Обогащение или обеднение приповерхностных слоев объемного заряда носителями может быть вызвано также внешним электрическим полем, вектор напряженности которого нормален к поверхности полупроводника. Поэтому поверхностная проводимость зависит от поперечного электрического поля (*эффект поля*). Используя это свойство, можно определить плотность поверхностных состояний в полупроводнике. Для этого измеряют поверхностную проводимость как функцию величины и направления поперечного электрического поля. Аналогично тому как это происходит под действием поверхностных зарядов, проводимость возрастает в электрических полях, образующих обогащенный или инверсный слой, и уменьшается в поле, приводящем к образованию обедненного слоя. Эта зависимость может быть рассчитана теоретически. Отклонение экспериментальных кривых от расчетных объясняется наличием поверхностных состояний (поверхностный заряд экранирует внешнее поле), поэтому сравнение экспериментальной и теоретической кривых позволяет рассчитать концентрацию, глубину залегания и спектр поверхностных энергетических состояний, тип поверхностной проводимости и изгиб зон.

С течением времени поверхностная проводимость падает при постоянном поперечном электрическом поле (рис. 9.34). В первый момент проводимость уменьшается быстро, с постоянной времени

менее 10^{-6} с, в дальнейшем она спадает плавно с постоянной времени, доходящей до нескольких часов. Такой ход зависимости $\Delta\sigma(t)$ объясняется захватом электронов сначала на быстрые поверхностные состояния, а затем на медленные, до которых им приходится диффундировать сквозь толщу окиси в течение длительного времени. Измерения скорости спада поверхностной проводимости со временем позволяют определить время релаксации быстрых и медленных состояний.

Зависимость проводимости от напряженности поперечного электрического поля используют для управления электрическим током в ряде полупроводниковых структур, в частности в полевых транзисторах.

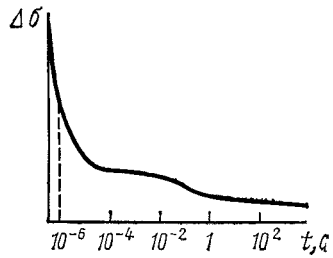


Рис. 9.34

Влияние поверхности на работу полупроводниковых приборов. Стабильность работы полупроводниковых приборов в значительной степени определяется поверхностными свойствами полупроводника. Особенно сильно сказывается появление инверсных слоев и изменение типа электропроводности. Приведем несколько примеров влияния поверхностных зарядов на свойства полупроводниковых приборов.

1. Обогащенный приповерхностный слой, вызванный поверхностными зарядами, уменьшает толщину p-n-перехода, в результате чего снижается пробивное обратное напряжение.

2. Поверхностные состояния, расположенные в середине запрещенной зоны, могут служить наряду с примесными уровнями в объеме полупроводника центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда. Во многих случаях скорость рекомбинации носителей заряда на поверхности может значительно превысить скорость их рекомбинации в объеме. Центрами рекомбинации могут быть лишь быстрые поверхностные состояния, поскольку у медленных состояний слишком велико время релаксации.

Процесс рекомбинации заключается в том, что электрон зоны проводимости переходит в области границы тела на поверхностный уровень, а оттуда в валентную зону, рекомбинируя с дыркой. Такой процесс значительно более вероятен, чем прямой переход электрона из зоны в зону. Поэтому поверхностная рекомбинация особенно важна в чистых кристаллах с малой концентрацией объемных центров рекомбинации.

Скорость поверхностной рекомбинации s (отношение числа пар носителей заряда, рекомбинирующих на единице поверхности в единицу времени, к концентрации избыточных носителей вблизи области объемного заряда) зависит от концентрации поверхностных зарядов, состояния поверхности и окружающей среды. В частности, травление поверхности кристалла уменьшает величину s более чем в 100 раз.

Наиболее благоприятные условия для рекомбинации носителей

заряда создаются при таком изгибе энергетических зон, когда уровень $e\Psi_s$ совпадает с уровнем Ферми, т. е. поверхностный потенциал φ_s равен нулю и уровень Ферми у поверхности расположен вблизи середины запрещенной зоны.

За счет поверхностной рекомбинации уменьшается эффективное время жизни неравновесных носителей заряда $\tau_{эф}$:

$$1/\tau_{эф} = 1/\tau_v + 1/\tau_s. \qquad (9.118)$$

Здесь τ_v и τ_s — время жизни носителей заряда в объеме и на поверхности полупроводника.

Для тонких образцов толщиной d

$$1/\tau_{эф} = 1/\tau_v - 2s/d. \qquad (9.119)$$

В соответствии с формулой (9.109) уменьшение τ вызывает увеличение тока насыщения p-n-перехода в обратном направлении.

3. Обратный ток p-n-перехода увеличивается еще и за счет электронной или ионной составляющих тока утечки по окисной пленке или по пленке из адсорбированной на поверхности влаги.

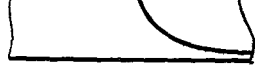


Рис. 9.35

4. Особенно возрастает обратный ток p-n-перехода при образовании приповерхностных инверсных слоев. На рис. 9.35 показана граница p-n-перехода при больших положительных поверхностных зарядах, которые могут появиться в случае адсорбции влаги на поверхности. Граница перехода смещена в сторону дырочного полупроводника за счет образования инверсного слоя длиной до нескольких миллиметров с электропроводностью n-типа. Рост обратного тока связан с увеличением эффективной площади контакта. Легче всего инверсные слои образуются в высокоомных слаболегированных полупроводниках.

Инверсные слои увеличивают вероятность пробоя перехода при подаче обратного напряжения. Образование инверсного слоя в базе транзистора может закоротить эмиттер с коллектором и резко ухудшить параметры прибора.

5. Наличие быстрых и медленных поверхностных состояний с большим разбросом времени релаксации, особенно у медленных состояний, приводит к ухудшению шумовых характеристик прибора. В этих условиях приобретают важное значение возможность контроля состояния поверхности полупроводника и стабилизация поверхностной структуры. С этой целью используют защитные покрытия, герметизацию, создание толстой окисной пленки, с тем чтобы затруднить образование новых быстрых поверхностных состояний и уменьшить влияние медленных состояний и т. д.

Перенос носителей заряда в тонких пленках. Механизм переноса носителей заряда определяет принцип работы тонкопленочных элементов схем. Существует несколько различных механизмов переноса, причем в реальных устройствах часть из них может осуществляться

одновременно. Ниже кратко рассматриваются основные механизмы электропроводности в тонких пленках.

1. *Туннельное прохождение* электронов через тонкие диэлектрические слои является преобладающим механизмом переноса в диэлектриках с небольшой концентрацией носителей заряда при малой толщине пленки (менее 10 нм) и низкой температуре. Толщину пленки выбирают меньше длины свободного пробега электрона в диэлектрике, чтобы не было заметного рассеяния электронов, но в то же время учитывают, что диэлектрик должен выдерживать напряжение порядка нескольких вольт.

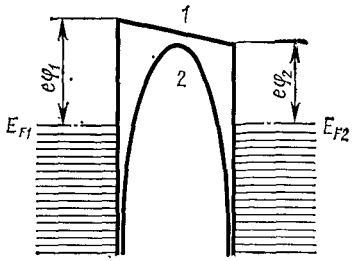


Рис. 9.36

Потенциальный барьер между двумя металлическими электродами, разделенными тонкой диэлектрической пленкой, имеет довольно сложную форму, которая при расчетах может быть аппроксимирована прямоугольником, трапецией (кривая *1* на рис. 9.36) или параболой (кривая *2*). Ток через пленку вычисляют как разность двух встречных туннельных токов сквозь потенциальный барьер при различных напряжениях, приложенных к электродам, т. е. при различных положениях уровня Ферми по обе стороны пленки. При этом учитывают распределения электронов по импульсам в металлах и величину прозрачности барьера при сделанной аппроксимации. Для барьера параболической формы зависимость плотности туннельного тока от приложенной к пленке разности потенциалов V записывается в виде

$$j = \frac{4\pi m_e e \exp(-b_0)}{h^3 c_1^2} \frac{\pi c_1 kT}{\sin(\pi c_1 kT)} \exp(b_1 V - b_2 V^2)[1 - \exp(-c_1 V)], \qquad (9.120)$$

где b_0, b_1, b_2 и c_1 — константы, не зависящие от V.

Это выражение справедливо также для любой формы барьера при малых значениях V. Отсюда

$$\frac{j}{j|_{T=0}} = \frac{\pi c_1 kT}{\sin(\pi c_1 kT)} \approx 1 + \frac{1}{6}(\pi c_1 kT)^2. \qquad (9.121)$$

Разлагая экспоненты в правой части выражения (9.120) в ряд по V и ограничиваясь первыми членами разложения, получим $j \sim V$. Линейная зависимость плотности туннельного тока от приложенного напряжения (при малых значениях V) и квадратичная зависимость от температуры (9.121) подтверждаются экспериментально. При дальнейшем росте напряжения вольт-амперная характеристика сначала становится экспоненциальной, а затем наступает заметное ограничение тока объемным зарядом в диэлектрике, образованным электронами проводимости и электронами, захваченными локальными энергетическими уровнями (ловушками).

2. При низких потенциальных барьерах между металлическими электродами, разделенными диэлектрической или полупроводниковой

пленкой, и при высокой температуре преобладают *токи надбарьерной (шоттковской) эмиссии* электронов. Ускоряющее электрическое поле напряженностью $\mathscr{E}$ снижает высоту потенциального барьера на границе металла и уменьшает его работу выхода на величину $\left(\frac{e^3\mathscr{E}}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0}\right)^{1/2}$. В результате возрастает доля электронов, обладающих энергиями, достаточными для преодоления барьера.

Эмиссия посредством теплового переброса электронов через граничный потенциальный барьер при наличии ускоряющего электрического поля называется *эмиссией Шоттки*. Электроны, эмиттированные одним из металлических электродов, попадают в зону проводимости диэлектрика или полупроводника и создают ток между электродами, плотность которого в случае диэлектрической пленки толщиной d

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) \exp\left[\frac{1}{kT}\sqrt{\left(\frac{e^3 \ln 2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 d}\right)^2 + \frac{e^3 V}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 d}}\right] \times \times\left[1-\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)\right], \qquad (9.122)$$

где A — постоянная Ричардсона (см. гл. 10); $e\varphi$ — работа выхода электрона из металла (катода) в отсутствие внешнего поля. Из (9.122) видно, что $\ln j \sim \sqrt{V}$ при больших и $\ln j \sim V$ при малых разностях потенциалов V между электродами. Из этого выражения следует также, что эмиссия Шоттки сильно зависит от температуры.

Если вместо диэлектрика между электродами помещена пленка полупроводника, то напряженность поля определяется не отношением $\mathscr{E} = V/d$, как в диэлектрике, а шириной переходной области объемного заряда l. Поскольку $l \sim \sqrt{V}$ [см. формулу (9.106)], то $\mathscr{E} \sim \sqrt{V}$ и $\ln j \sim V^{1/4}$. Структура подобного типа обладает выпрямляющими свойствами.

По мере увеличения температуры и толщины слоя диэлектрика или полупроводника роль эмиссии Шоттки непрерывно повышается по сравнению с туннельным прохождением электронов.

3. Токи в диэлектрических пленках с большой концентрацией дефектов и, следовательно, малой подвижностью носителей заряда определяются *эффектом Френкеля*. Они обусловлены уменьшением под действием электрического поля энергии, необходимой для перевода электронов с примесных уровней в зону проводимости. Зависимость тока от приложенного напряжения соответствует экспоненциальному закону $I \sim \exp(\beta\sqrt{V})$.

Малая подвижность носителей заряда затрудняет возникновение электрического пробоя, и диэлектрические пленки такого типа можно использовать в качестве слоев с особо высокой электрической прочностью.

4. Слой диэлектрика или высокоомного полупроводника содержит незначительное количество собственных носителей заряда и в какой-то мере аналогичен вакуумному промежутку между двумя металлическими электродами. Электропроводность диэлектрика обу-

словливается носителями заряда, инжектируемыми в него металлическими электродами, если потенциальный барьер на границе металл—диэлектрик невелик. В реальных диэлектриках и полупроводниках содержится значительное количество дефектов, создающих энергетические уровни захвата электронов (ловушки) в запрещенной зоне с концентрацией порядка $10^{20}—10^{26}$ м$^{-3}$. Носители заряда, инжектированные в полупроводник, частично захватываются ловушками, образуя неподвижный объемный заряд, не участвующий в электропроводности.

Ток сквозь диэлектрик ограничен полем объемного заряда, создаваемого неподвижными носителями, а также полем объемного заряда носителей, участвующих в электропроводности. Инжекция носителей заряда и ограничение тока объемным зарядом аналогичны явлениям, протекающим в вакуумном промежутке лампового диода, поэтому структуры металл—диэлектрик—металл с инжекцией носителей заряда получили название аналоговых твердотельных приборов.

Расчет вольт-амперной характеристики *тока, ограниченного объемным зарядом*, приводит к выражению

$$j = -\frac{e\mu_n \alpha N_л V}{2d}\left[\frac{V}{V_т} - 1 + \sqrt{\left(\frac{V}{V_т} - 1\right)^2 + \frac{40V}{V_т}}\right]. \qquad (9.123)$$

Здесь $V_т = \frac{ed^2 N_л}{\alpha\beta\varepsilon_r\varepsilon_0}$; d — толщина диэлектрической пленки; $N_л$ — концентрация ловушек; μ_n — подвижность электронов в диэлектрике; α и β — параметры, $1 \leqslant \alpha \leqslant 2$, $1/2 \leqslant \beta \leqslant 1$; θ — параметр, характеризующий степень заполнения ловушек.

При $V \ll V_т$, когда ток ограничен объемным зарядом на ловушках, и $V \gg V_т$, т. е. при ограничении тока полем свободных носителей заряда, выражение (9.123) дает квадратичную зависимость тока от приложенного напряжения. При $V \approx V_т$ происходит более резкое возрастание тока.

Коэффициент выпрямления аналогового диода с током, ограниченным объемным зарядом, превышает 10^6, причем за счет большой ширины запрещенной зоны такие диоды могут работать при высоких температурах.

Односторонняя инжекция носителей заряда (с одного из электродов) происходит в случае, если потенциальные барьеры при переходе из обоих металлов в полупроводник существенно различны по высоте. Наряду с односторонней инжекцией носителей заряда в симметричных структурах наблюдается *двойная инжекция* (электронов с катода и дырок с анода), которая вызывает уменьшение объемного заряда носителями противоположных знаков, а также усиление процессов рекомбинации электронов и дырок и, как следствие, значительное увеличение тока. Структуры с двойной инжекцией могут иметь участки отрицательного сопротивления на вольт-амперной характеристике в том случае, если электропроводность обусловлена в основном рекомбинационными процессами.

5. В сильно легированных полупроводниках с высокой концентрацией примесных центров возможны переходы носителей заряда непосредственно с одних примесных центров на другие. Такая *«прыжковая» электропроводность* играет важную роль при низких температурах, когда мала проводимость носителей заряда в зонах. Величина проводимости резко зависит от концентрации примесей. При сравнительно небольшом количестве примесных центров переход между ними осуществляется туннельным эффектом. Когда же концентрация примесей настолько велика, что волновые функции электронов заметно перекрываются, появляется металлическая электропроводность по примесям.

6. Работа ряда металлополупроводниковых структур основана на прохождении *«горячих» электронов* сквозь тонкие металлические пленки. Электроны с энергией, превышающей среднюю равновесную энергию электронов в металле («горячие» электроны), могут быть инжектированы через шоттковский барьер или туннелированием в тонкую металлическую пленку из диэлектрика или полупроводника; поскольку толщина пленки меньше длины поглощения, основная масса «горячих» электронов проходит сквозь пленку, не испытывая столкновений и не приходя в равновесие с электронным газом металла. Путь, на котором «горячий» электрон, потеряв избыток энергии, становится равновесным (длина поглощения L), зависит от энергии электрона, возрастая при ее уменьшении. Значения L лежат в пределах 10—100 нм. Рассеяние «горячих» электронов в металлической пленке определяется процессами столкновений с электронами и фононами. Точная зависимость величины L от длины свободного пробега «горячих» электронов при электрон-фононном $\Lambda_{e\phi}$ и электрон-электронном Λ_{ee} механизмах рассеяния пока неизвестна, однако в предельных случаях

$$\left.\begin{aligned} L=\left(\frac{1}{3}\frac{\Lambda_{ee}^2\Lambda_{e\phi}}{\Lambda_{ee}+\Lambda_{e\phi}}\right)^{1/2}\approx\sqrt{\frac{1}{3}\Lambda_{ee}\Lambda_{e\phi}}\ \text{при}\ \Lambda_{ee}\gg\Lambda_{e\phi},\\ L=\Lambda_{ee}\ \text{при}\ \Lambda_{ee}<\Lambda_{e\phi}.\end{aligned}\right\} \quad (9.124)$$

Плотность тока на выходе пленки j_2 связана с плотностью тока на входе j_1 соотношением

$$\alpha=j_2/j_1=(1-R)\,e^{-d/L}, \quad (9.125)$$

где R — коэффициент отражения электронов от границы пленки; d — толщина пленки; α — коэффициент передачи тока, зависящий от Λ_{ee} и $\Lambda_{e\phi}$;

$$\alpha=\exp\left(-\frac{d}{\Lambda_{ee}}-\frac{d}{\Lambda_{e\phi}}\right). \quad (9.126)$$

Прохождение «горячих» электронов сквозь металлическую пленку может быть, в частности, использовано для создания триодов с металлической базой.

§ 9.8. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В последнее время значительно возрос интерес к использованию в электронной технике некристаллических полупроводниковых соединений. Это связано с возможностью создания на базе *аморфных полупроводников* принципиально новых устройств, а также с рядом их преимуществ перед кристаллическими веществами. Своеобразный ход вольт-амперной характеристики делает аморфные полупроводники перспективными для создания элементов вычислительной техники.

Структура и энергетическая диаграмма аморфных полупроводников. В структуре и физико-химических свойствах аморфных полупроводников много общего с неорганическими стеклами. К ним относятся три основных вида стекол — оксидные, элементные и халькогенидные. *Оксидные стекла* образованы окислами элементов III, IV и V групп Периодической системы (SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3), а также сплавами окислов, в том числе элементов VI группы. При этом в полупроводниковых приборах стремятся применять стекла, в которых с помощью специальных добавок устранена ионная электропроводность. *Элементные стекла* образованы элементами V и VI групп (S, Se, P, Te), а также элементом IV группы (Ge).

Наиболее распространены *халькогенидные стекла.* Халькогены (S, Se, Te) — вещества, обладающие сходной с кислородом внешней электронной структурой, способные создавать с металлами соединения, аналогичные окислам — сульфиды, селениды и теллуриды, составляющие основу халькогенидных стекол. Возможны сложные многокомпонентные системы, одной из которых является халькоген. Для получения заданных свойств добавляют присадки Ge, I, Au, Ag, Cu. Халькогенидные полупроводники обладают, как правило, дырочной электропроводностью. Их электрическая проводимость лежит в пределах 10^{-11}—10^{-1} См/м в зависимости от состава и способа изготовления. Замена элемента в стекле его аналогом, расположенным ниже в Периодической системе, вызывает обычно увеличение проводимости. У халькогенидных стекол ярко выражены эффекты термо-э. д. с., фото-э. д. с., а также фотопроводимости.

Аморфные полупроводниковые соединения получают напылением на подложку или охлаждением расплава.

Исследования структуры и свойств аморфных полупроводников позволяют сделать вывод о том, что, несмотря на отсутствие дальнего порядка в расположении атомов, основные особенности зонной энергетической модели сохраняются. Электрические свойства вещества, как аморфного, так и кристаллического, определяются ближним порядком и характером связей атомов, причем оба эти фактора сходны у кристаллических и аморфных полупроводников. На рис. 9.37 показана условная структура некоторого вещества A_2O_3 в кристаллическом (*а*) и аморфном (*б*) состояниях.

Энергетическая диаграмма элементного аморфного полупроводника аналогична энергетической диаграмме собственного кристаллического полупроводника с той лишь разницей, что за счет отсутствия дальнего

порядка (что можно рассматривать как возмущение кристаллической решетки) границы валентной зоны и зоны проводимости размыты и плотность разрешенных состояний в запрещенной зоне отлична от нуля. «Хвосты» разрешенных зон вытянуты в сторону запрещенной зоны и могут даже перекрываться (рис. 9.38, *а*). Распределение энергетических уровней в «хвостах» непрерывное, а плотность их уменьшается при удалении от краев зон. Однако существуют некоторые различия в характере электропроводности, осуществляемой с помощью электронов, расположенных непосредственно в разрешенных зонах, и электронов на энергетических уровнях «хвостов» зон.

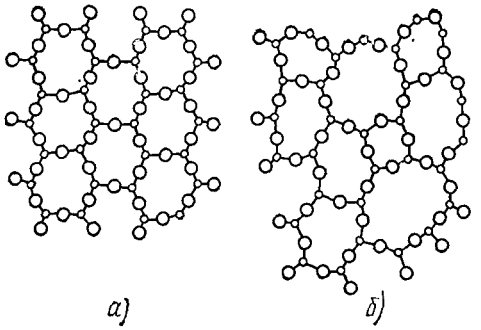


Рис. 9.37

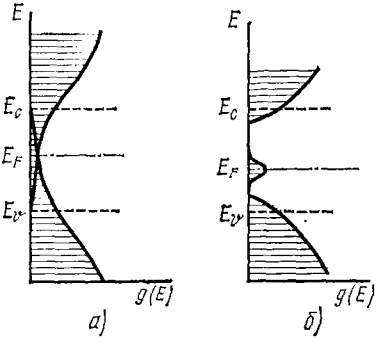


Рис. 9.38

Внутри зон объемная плотность разрешенных состояний велика, и среднее расстояние между ними порядка 1 нм, поэтому велика вероятность туннельного перехода электрона из одного состояния в другое, и электроны свободно перемещаются под действием внешнего поля аналогично свободным носителям заряда кристалла. Плотность состояний «хвостов» зон на несколько порядков меньше и расстояние между ними составляет десятки нанометров, так что электроны локализованы в пространстве и их подвижность незначительна.

«Хвосты» зон халькогенидных полупроводников перекрываются, поэтому электроны валентной зоны переходят на ниже расположенные уровни зоны проводимости. В результате появляются как положительные, так и отрицательные локализованные заряды. При несимметричности «хвостов» зон в полупроводнике может появиться дырочная электропроводность.

Наряду с описанной используется для расчетов энергетическая диаграмма, представленная на рис. 9.38, *б*, в которой предполагается наличие в области уровня Ферми узкой зоны ($< 0{,}1$ эВ) с такой большой плотностью разрешенных состояний, что уровень Ферми оказывается привязанным к этой зоне в широком температурном интервале.

Можно выделить три различных механизма электропроводности в аморфных полупроводниках:

1) электронная или дырочная электропроводность в зонах, опи-

сываемая экспоненциальным законом. При дырочной электропроводности

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right), \qquad (9.127)$$

где $\sigma_0 = 4 \cdot 10^4$ См/м.

При таком типе электропроводности величина σ не зависит от частоты вплоть до 10^8 Гц;

2) электропроводность за счет туннельного перескока носителей заряда между локальными уровнями в запрещенной зоне вблизи зоны проводимости или валентной зоны. При дырочной электропроводности

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_F - E_v + \Delta E_1}{kT}\right). \qquad (9.128)$$

Здесь ΔE_1 — энергия активации перескоков: $\sigma_1 \approx (10^{-2} - 10^{-4})\sigma_0$;

3) перескоки носителей заряда между состояниями вблизи уровня Ферми. Этот процесс аналогичен электропроводности по примесям в сильно легированных полупроводниках и для него

$$\sigma = \sigma_2 \exp(-\Delta E_2/kT), \qquad (9.129)$$

где ΔE_2 — энергия активации перескоков; $\sigma_2 \leqslant \sigma_1$.

При низких температурах возможны перескоки носителей заряда не только между соседними локальными состояниями, но и между более далекими состояниями с близкими значениями энергии. При этом зависимость проводимости от температуры подчиняется закону

$$\ln \sigma = A - BT^{-1/4}, \qquad (9.130)$$

где A и B — константы.

Проводимость, обусловленная перескоками носителей заряда, на частотах $\nu > 10^6$ Гц пропорциональна $\nu^{0,8}$. Зависимость $\ln \sigma (1/T)$, получаемая в процессе измерений, представляет собой прямую линию, однако у ряда веществ при определенных температурах на прямой появляются изломы, свидетельствующие о переходе от одного механизма электропроводности к другому. Результаты экспериментальных исследований позволяют также сделать вывод о преобладающем характере электропроводности за счет перескоков носителей заряда между локальными состояниями в запрещенной зоне.

В сильных электрических полях наблюдается резкое увеличение проводимости с ростом напряженности поля $\mathscr{E}$, описываемое экспоненциальным законом

$$\sigma \sim \exp(\mathscr{E}/\mathscr{E}_0), \qquad (9.131)$$

где $\mathscr{E}_0 = A + BT$ при $T > 300$ К (A и B — константы).

Свойства аморфных полупроводников. В свойствах кристаллических и аморфных полупроводников имеется много общего. Прежде всего сюда относится экспоненциальная зависимость проводимости от температуры. В то же время аморфные полупроводники отличаются малой (менее 10^{-5} м^2/В·с) подвижностью носителей заряда,

обусловленной утратой дальнего порядка, и вследствие этого значительно более высоким удельным сопротивлением, а также слабой зависимостью проводимости от концентрации примесей, радиационной стойкостью, высокой прозрачностью в широком диапазоне частот, включая видимую и инфракрасную области.

Высокая радиационная стойкость обусловлена тем, что электроны с донорных уровней, образуемых дефектами структуры, которые появляются при облучении, не возбуждаются в зону проводимости,

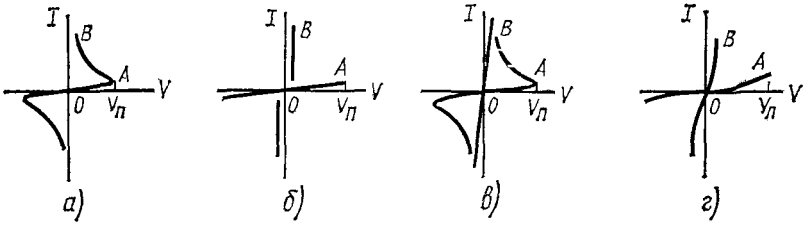


Рис. 9.39

а переходят на свободные уровни «хвостов» зон. Это приводит к незначительному смещению уровня Ферми и почти не влияет на величину проводимости.

Плотность локализованных состояний велика (до 10^{25} м$^{-3}$), поэтому толщина барьера Шоттки в контактах халькогенидных стекол с металлами настолько мала, что в ряде соединений не вызывает эффекта выпрямления.

Вольт-амперная характеристика аморфных полупроводников линейна в слабых полях, нелинейность появляется при $\mathcal{E} > 4 \cdot 10^4$ В/м. Когда напряженность поля превысит 10^7 В/м, сопротивление полупроводника резко падает и он как бы переключается в новое состояние с существенно отличной величиной проводимости. Типы вольт-амперных характеристик переключающих элементов с аморфным полупроводником представлены на рис. 9.39, *а—г*. При достижении напряжения $V_п$, соответствующего точке A, сопротивление полупроводника уменьшается и рабочая точка переходит на низкоомную ветвь вольт-амперной характеристики. Напряжение $V_п$ повышается с возрастанием толщины образца, а также с уменьшением температуры и длительности приложенного напряжения. Особый интерес представляют устройства, характеристики которых соответствуют рис. 9.39, *в* и *г*. При повторном включении они работают в режиме (низкоомном или высокоомном), в котором работали ранее, т. е. такие устройства обладают эффектом запоминания ранее сформированного состояния.

Время переключения в низкоомное состояние для большинства халькогенидов составляет $5 \cdot 10^{-9}$ с. Время восстановления высокоомного состояния после выключения напряжения, определяющее предельную частоту переключения, увеличивается с ростом времени, в течение которого ранее оставалось включенным напряжение низкоомного состояния.

Физика механизма переключения. Сложность процессов, протекающих в аморфных полупроводниках, не дает пока возможности дать строгое толкование механизма переключения.

Одним из вероятных механизмов переключения является обратимый тепловой пробой полупроводника без разрушения его структуры. Расчет времени, необходимого для начала пробоя после подачи напряжения, удовлетворительно совпадает с экспериментом. Напряжение $V_п$, при котором происходит переход в низкоомное состояние (*напряжение переключения*), связано с удельным сопротивлением, температурой и шириной образца соотношением $V_п \sim \rho^{1/3} T^{2/3} L^{2/3}$. По мере развития пробоя радиус области, в которой проходит ток, уменьшается, и электропроводность осуществляется через узкий канал тока. Механизм теплового пробоя удовлетворительно объясняет экспериментальные результаты в образцах толщиной более 8 мкм.

При высоком сопротивлении и низких температурах преобладает, по-видимому, другой механизм переключения, связанный с накоплением объемного заряда за счет двойной инжекции носителей заряда с металлических электродов. Инжектированные носители заряда захватываются локализованными состояниями и накапливаются у катода (электроны) и анода (дырки). С повышением приложенного напряжения области объемного заряда растут навстречу друг другу, пока не перекрываются при $V \approx V_п$, что и приводит к резкому увеличению проводимости.

Можно предполагать, что проводящее состояние возникает тогда, когда все ловушки электронов и дырок заполняются носителями заряда, возбужденными приложенным электрическим полем, что приводит к резкому увеличению времени жизни носителей. Теперь они успевают за время, равное времени жизни, пройти через весь слой полупроводника, что вызывает скачкообразное возрастание тока.

Предполагаются и другие механизмы переключения. Существуют теоретические модели, основанные на ударной ионизации в сильных полях, переходе небольших областей полупроводника в кристаллическое состояние, образовании цепочки *p-n*-переходов на границе микронеоднородностей, переходе носителей заряда на уровни с «прыжковой» электропроводностью и т. д.

Запоминающее состояние в аморфном полупроводнике обусловлено, по-видимому, структурными изменениями в области токового канала, связанными с повышением температуры и наличием электрических полей и приводящими к большей упорядоченности атомов.

Важными свойствами переключателей на аморфных полупроводниках являются высокое отношение проводимостей в открытом и закрытом состояниях (порядка 10^6), быстрота переключений (порядка 10^{-9} с), большой срок службы (до 10^{14} переключений).

Указанные свойства аморфных полупроводников позволяют использовать их в логических и счетных схемах, а также в усилительных и коммутационных устройствах. Широко применяются аморфные полупроводники в оптике инфракрасного диапазона. Показана возможность создания аморфно-кристаллических гетеропереходов и приборов на их основе.

Успешное развитие технологии изготовления аморфных полупроводников позволяет добиваться приемлемой надежности приборов и воспроизводимости их параметров.

§ 9.9. ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Важными явлениями физики полупроводников являются процессы взаимодействия с ними электромагнитного излучения. Сюда следует отнести образование неравновесного состояния электронного газа за счет энергии внешнего излучения и, как следствие этого, изменение электрических свойств полупроводника, а также появление излучения, источником которого является возбужденное состояние кристалла.

Рассмотрим лишь ограниченный круг вопросов, имеющих наиболее существенное значение для работы твердотельных электронных приборов.

Оптическое поглощение. Интенсивность светового потока при прохождении в теле расстояния x падает экспоненциально в соответствии с законом Бугера—Ламберта:

$$J(x) = J(0)\,e^{-\alpha x}. \qquad (9.132)$$

На длине $1/\alpha$ интенсивность падает е раз. Коэффициент α, выражающий вероятность поглощения фотона на расстоянии в единицу длины, называется *коэффициентом поглощения*. Спектр оптического поглощения полупроводника (зависимость α от частоты ν или длины волны света λ) определяется характером и концентрацией погло-

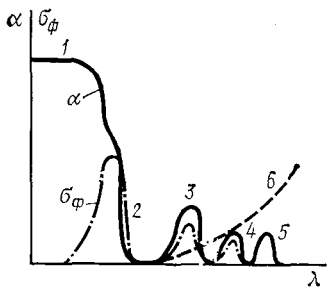


Рис. 9.40

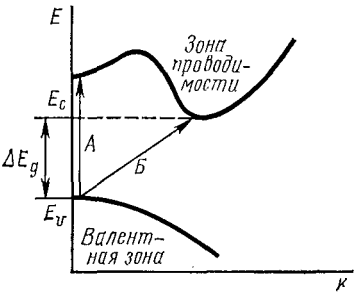


Рис. 9.41

щающих центров. Центрами поглощения могут служить свободные и связанные электроны тела, а также кристаллическая решетка. Можно выделить несколько типов оптического поглощения. На рис. 9.40 схематически представлен спектр поглощения полупроводника и обозначены основные полосы поглощения (без соблюдения масштаба).

1. *Собственное* (основное, фундаментальное) *поглощение* света (область *1* на рис. 9.40) связано с переходом электронов из валент-

ной зоны в зону проводимости за счет энергии квантов излучения. Для осуществления такого перехода энергия кванта должна превышать ширину запрещенной зоны: $h\nu \geqslant \Delta E_g$. При частотах ниже граничной частоты $\nu_{гр} = \Delta E_g/h$ коэффициент поглощения α резко падает. При частотах же $\nu > \Delta E_g/h$ собственное поглощение является доминирующим и коэффициент α значительно выше, чем при других типах поглощения (до 10^3 м$^{-1}$). При больших энергиях кванта $h\nu \gg \Delta E_g$ помимо собственного поглощения возникает поглощение, связанное с возбуждением коллективных (плазменных) колебаний валентных электронов, а также с переброcом электронов в зону проводимости из зон, лежащих ниже валентной зоны.

Различают *прямые* и *непрямые переходы* электрона из валентной зоны в зону проводимости (рис. 9.41). При прямом, вертикальном переходе *А*, если он разрешен правилами отбора, импульс электрона не изменяется. Это следует из закона сохранения импульса с учетом того, что импульс фотона ничтожно мал по сравнению с импульсом электрона и им можно пренебречь. Непрямые переходы происходят в полупроводниках с абсолютным минимумом в зоне проводимости и максимумом в валентной зоне, расположенными в различных точках зоны Бриллюэна. При непрямом переходе *Б* изменение импульса электрона нарушает закон сохранения, поэтому такой переход требует участия решетки, т. е. поглощения или испускания фонона. Минимальная энергия кванта света, необходимая для непрямого перехода электрона,

$$h\nu = \Delta E_g \pm \varepsilon_ф, \tag{9.133}$$

где $\varepsilon_ф$ — энергия фонона. Знак «—» соответствует поглощению, а «+» — испусканию фонона.

Как видно из рис. 9.41, энергия, затрачиваемая на непрямой переход, меньше, чем в случае прямого перехода.

Вероятность непрямых переходов мала, поскольку здесь в отличие от прямого перехода должны одновременно встретиться в одной точке не две, а три частицы (фотон, электрон и фонон), поэтому коэффициент поглощения, связанный с непрямыми переходами, относительно невелик и не превышает 10^5 м$^{-1}$ (область *2* на рис. 9.40).

Частота $\nu_{гр}$, называемая *краем собственного поглощения*, лежит в видимой или инфракрасной части спектра в зависимости от ширины запрещенной зоны и зависит от окружающей среды. С ростом температуры, а также при уменьшении давления (при небольших давлениях) ширина запрещенной зоны большинства полупроводников спадает по линейному закону и край собственного поглощения смещается в область меньших частот. Заметное влияние на $\nu_{гр}$ оказывает степень легирования. С ростом концентрации примесей в вырожденных полупроводниках заполняются нижние уровни зоны проводимости и для возбуждения валентных электронов на свободные уровни требуется энергия, превышающая ΔE_g. Поэтому $\nu_{гр}$ смещается к коротковолновой части спектра. Положение края собст-

венного поглощения зависит также от внешних полей: в электрическом поле $v_{гр}$ уменьшается, в магнитном — возрастает.

2. *Примесное поглощение* обусловлено переходами электронов с донорных уровней в зону проводимости или на акцепторные уровни из валентной зоны. Примесные уровни, как правило, расположены вблизи зоны проводимости или валентной зоны и для ионизации примесей требуется затрата небольшой энергии $h\nu = \Delta E_{п}$, поэтому область примесного поглощения смещена к инфракрасной части спектра (область *3* на рис. 9.40).

Коэффициент примесного поглощения на несколько порядков ниже коэффициента собственного поглощения, так как плотность примесных состояний намного меньше плотности состояний в зонах. Величина α зависит от степени легирования и температуры полупроводника. С ростом температуры, повышающим вероятность термической ионизации примесных атомов, роль примесного поглощения снижается. В спектре поглощения присутствуют также отдельные полосы, связанные с возбуждением примесных атомов (область *4* на рис. 9.40). Возможно, наконец, появление полос поглощения за счет ионизации поверхностных уровней в кристалле.

3. При *экситонном поглощении* энергия квантов расходуется на образование экситонов, которые, будучи нейтральными, не увеличивают числа свободных носителей заряда и не повышают проводимости кристалла. Однако косвенное влияние на величину проводимости все же оказывается, поскольку через определенное время после своего образования экситон может столкнуться с дефектом решетки или фононом и либо диссоциировать с образованием свободных носителей заряда, либо рекомбинировать.

Для образования связанных зарядов (экситона) требуется меньшая энергия, чем для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости, поэтому экситонное поглощение характеризуется узкими пиками у края собственного поглощения (в области *2* на рис. 9.40). Колебания атомов и дефекты решетки вызывают расширение экситонных пиков, которые могут заметно перекрываться с областью собственного поглощения.

4. Энергия излучения может поглощаться *свободными носителями* заряда в зоне проводимости и валентной зоне. При этом происходит переход электронов с одних энергетических уровней на другие в пределах зоны. Ввиду квазинепрерывности энергетических зон спектр поглощения свободными носителями заряда сплошной и распространяется в длинноволновую область, соответствующую минимальным энергиям квантов. Коэффициент поглощения невелик из-за малой концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике и возрастает по квадратичному закону при увеличении длины волны (область *6* на рис. 9.40). В полупроводниках со сложной структурой разрешенных зон могут появляться узкие полосы поглощения, обусловленные переходами носителей заряда между различными участками зоны.

5. Часть энергии излучения может расходоваться на увеличение *колебательной энергии решетки*. При этом появляются узкие по-

лосы поглощения в инфракрасной части спектра (область *5* на рис. 9.40). В частности, у ионных кристаллов наблюдается сильное поглощение в далекой инфракрасной области.

Люминесценция. Внешнее воздействие на полупроводник переводит электронный газ в возбужденное неравновесное состояние. Поскольку электроны не могут длительное время находиться в возбужденном состоянии, одновременно с началом внешнего воздействия начинаются переходы части электронов в невозбужденное состояние, которые в ряде случаев могут сопровождаться излучением. Особый интерес представляет явление *люминесценции* — неравновесного излучения, избыточного над тепловым при данной температуре и обладающего свойством *послесвечения* (свечения после прекращения действия возбуждающих факторов) с длительностью, превышающей период световых колебаний. Наличие послесвечения отличает люминесценцию от других видов свечения, например рассеяния света, излучения Вавилова — Черенкова, тормозного излучения и т. д. В соответствии с физикой явлений, обусловливающих люминесценцию, различают спонтанные, вынужденные, рекомбинационные и резонансные процессы.

По типу внешнего возбуждения имеется несколько видов люминесценции (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Вид люминесценции	Тип внешнего возбуждения
Фотолюминесценция	Излучение видимого и ультрафиолетового диапазонов
Катодолюминесценция	Поток электронов с энергиями 10^2—10^5 эВ
Электролюминесценция	Внешнее электрическое поле
Радиолюминесценция	Быстрые частицы (продукты радиоактивного распада и космической радиации) и гамма-излучение
Рентгенолюминесценция	Рентгеновское излучение
Триболюминесценция	Механическое воздействие на кристалл
Хемилюминесценция	Экзотермические химические реакции
Биолюминесценция	Химические процессы в живых организмах
Сонолюминесценция	Действие ультразвука на растворы некоторых веществ
Кандолюминесценция	Пламя газовой горелки
Термолюминесценция	Изменение температуры кристалла

В зависимости от длительности послесвечения τ люминесценцию подразделяют на *флуоресценцию* ($\tau \approx 10^{-8} \div 10^{-9}$ с) и *фосфоресценцию* ($\tau > 10^{-7}$ с). Длительность послесвечения определяется характером зонной структуры полупроводника, в первую очередь наличием электронных ловушек, и, кроме того, зависит от температуры кристалла.

Наибольший интерес с точки зрения электронной техники представляют три вида люминесценции — фотолюминесценция, электролюминесценция и катодолюминесценция.

Фотолюминесценция. Для характеристики фотолюминесценции используют понятия энергетического и квантового выходов. Под *энергетическим выходом* фотолюминесценции η понимают отношение энергии, излученной в процессе полного высвечивания люминофора (до полного прекращения люминесцентного свечения), ко всей энергии внешнего излучения, поглощенной кристаллом. Если возбуждение проводилось в течение времени от 0 до $t_в$, то

$$\eta = \frac{\int\limits_0^\infty dt \int\limits_0^\infty W_л(\nu, t)\, d\nu}{\int\limits_0^{t_в} dt \int\limits_0^\infty W_п(\nu, t)\, d\nu}, \qquad (9.134)$$

где $W_л$ и $W_п$—мощности люминесцентного и падающего излучений.

Квантовый выход фотолюминесценции γ—это отношение числа квантов люминесцентного свечения $N_л$ к числу поглощенных квантов $N_п$. При монохроматическом облучении

$$\eta = \frac{N_л h\langle\nu_л\rangle}{N_п h\nu_п} = \frac{N_л}{N_п}\frac{\lambda_п}{\langle\lambda_л\rangle} = \gamma\frac{\lambda_п}{\langle\lambda_л\rangle}. \qquad (9.135)$$

Здесь $\nu_п$ и $\lambda_п$—частота и длина волны поглощенного излучения; $\langle\nu_л\rangle$ и $\langle\lambda_л\rangle$—средние частота и длина волны люминесцентного свечения.

Максимум спектра люминесцентного свечения оказывается сдвинутым в сторону более длинных волн относительно максимума спектра поглощения (*закон Стокса*) (рис. 9.42). Дело в том, что часть энергии поглощенного кванта расходуется на увеличение колебательной энергии молекулы, которая переходит после этого в равновесное состояние с остальными молекулами за время ($\sim 10^{-11}$ с), меньшее времени электронного перехода с излучением. Таким образом, энергия кванта люминесцентного свечения, а следовательно, и частота, меньше, чем у падающего излучения. Наличие *антистоксовой области* (на рисунке заштрихована), в которой длина волны люминесцентного свечения меньше, чем длина волны возбуждающего излучения, объясняется тем, что часть первичных квантов взаимодействует с уже возбужденными атомами кристалла, так что энергия вторичных (люминесцентных) квантов может превысить энергию первичных квантов. С ростом температуры, а значит, с увеличением термического возбуждения атомов антистоксово свечение проявляется сильнее (подробнее см. гл. 6).

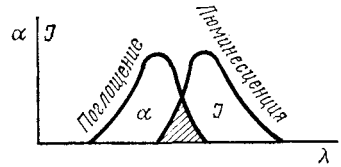


Рис. 9.42

В некотором интервале длин волн энергетический выход люминесценции пропорционален длине волны внешнего излучения, а затем, когда энергия кванта становится недостаточной для возбуждения люминесценции, величина η резко спадает до нуля (*закон Вавилова*).

В качестве источников люминесцентного свечения в электронной технике используют сложные неорганические соединения — *кристаллофосфоры*, состоящие из основного вещества (полупроводник с довольно широкой запрещенной зоной), активатора (в основном атомы тяжелых металлов) и плавней (легкоплавкие соли NaCl, KCl, $NaNO_3$ и др., предназначенные для облегчения образования кристаллов и улучшения условий внедрения атомов активатора).

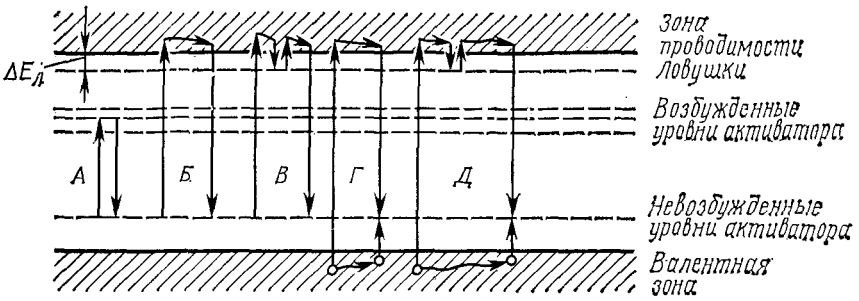


Рис. 9.43

На энергетической диаграмме кристаллофосфора (рис. 9.43) активаторы образуют дискретный набор разрешенных локальных энергетических уровней. Нормальному, невозбужденному состоянию активатора соответствуют уровни вблизи валентной зоны. Уровни возбужденных состояний располагаются ближе к зоне проводимости. Еще выше, у самого дна зоны проводимости, находятся локальные уровни электронных ловушек (уровни захвата), образованные дефектами кристаллической решетки. Энергетическая диаграмма реальных люминофоров довольно сложна и допускает широкое разнообразие типов электронных переходов. На рис. 9.43 представлены некоторые из возможных переходов электронов между энергетическими уровнями в процессе поглощения внешнего излучения и дальнейшего перехода из возбужденного в невозбужденное состояние с излучением:

А — возбуждение атома активатора с последующей рекомбинацией и возвращением электрона на нижний энергетический уровень;

Б — возбуждение электрона в зону проводимости с дальнейшей рекомбинацией с другим примесным центром (ионом активатора);

В — возбуждение электрона в зону проводимости и захват его ловушкой. За счет термического возбуждения электрон может покинуть ловушку захвата и снова перейти в зону проводимости с дальнейшей рекомбинацией с ионом активатора;

Г — переход в зону проводимости электрона валентной зоны при большой энергии кванта внешнего излучения. Став свободными, электрон проводимости и дырка в валентной зоне перемещаются по кристаллу до тех пор, пока не рекомбинируют в области примесного центра (электрон активатора рекомбинирует с дыркой, пе-

рейдя в валентную зону, а образовавшийся при этом положительный ион активатора может рекомбинировать с электроном проводимости);

Д—этот же процесс может быть замедлен захватом электрона проводимости ловушкой.

Возбужденное состояние носителей заряда может быть создано не только непосредственным воздействием квантов излучения. Энергия может поглощаться во всей решетке с образованием экситонов, которые, двигаясь по кристаллу, переносят ее к атомам активаторов, способствуя тем самым люминесценции. Одновременно возможно появление излучения, связанного с рекомбинацией экситонов.

Наличие ловушек (*центров захвата*) и их постепенное освобождение (высвечивание) термическим возбуждением вызывают длительное послесвечение кристаллофосфора. Чем глубже расположены ловушки относительно зоны проводимости, тем большее время удерживают они электроны. Если глубина ловушки $\Delta E_{\text{л}}$, то время пребывания в ней электрона $t \sim e^{\Delta E_{\text{л}}/kT}$.

Интенсивность свечения сильно возбужденного полупроводника, с большой концентрацией возбужденных электронов, спадает со временем по закону $J = J_0(1+\beta t)^{-2}$, где β—константа, зависящая от степени начального возбуждения. Если же концентрация возбужденных носителей заряда много меньше равновесной концентрации, то интенсивность свечения уменьшается по экспоненциальному закону $J = J_0 e^{-t/\tau}$, где τ—средняя длительность возбужденного состояния. На скорость затухания влияют температура (увеличивается скорость высвечивания ловушек, а также освобождаются более глубокие ловушки), внешнее поле, инфракрасное облучение и т. д.

Повышение температуры помимо высвечивания ловушек вызывает так называемое *температурное тушение люминесценции*, т. е. увеличение вероятности безызлучательных переходов энергии возбужденного состояния в тепловую энергию. Электроны валентной зоны переходят на возбужденные уровни активаторов, которые уже не могут стать центрами рекомбинации. Дырки же локализуются в так называемых *центрах тушения*, около которых рекомбинация с электроном происходит без излучения. Интенсивность свечения спадает с ростом температуры по закону

$$\frac{J(T)}{J(T=0)} = \left[1 + C \exp\left(-\frac{E_{\text{т}}}{kT}\right)\right]^{-1}. \qquad (9.136)$$

Здесь C—константа, характеризующая степень возбуждения полупроводника; $E_{\text{т}}$—энергия активации тушения (величина, различная для разных типов безызлучательных переходов, зависящая от расположения примесных уровней).

Электролюминесценция. Электролюминесцентное свечение появляется под действием электрического поля, увеличивающего сверх равновесной концентрацию свободных носителей заряда, которые затем рекомбинируют с испусканием световых квантов, или фононов. При рассмотрении механизма возбуждения электролюминесценции следует выделить два различных типа распределения возбуж-

дающего электрического поля. Когда внешнее поле распределено равномерно вдоль кристалла (в том числе при включении p-n-перехода в прямом направлении), яркость люминесцентного свечения пропорциональна I или I^2, где I — ток сквозь кристалл. Если же поле сконцентрировано в небольшом участке кристалла (например, при включении p-n-перехода в обратном направлении), то яркость свечения пропорциональна $V^n \exp(bV^{-m})$, где V — напряжение; n, m и b — константы ($n = 0{,}1$ или 2, $m = 0{,}5$ или 1). В этом случае электролюминесценция наблюдается обычно на переменном напряжении.

В полях напряженностью менее 10^8 В/м возбуждение электронов с примесных уровней и из валентной зоны в зону проводимости обеспечивается процессами ударной ионизации. В полях напряженностью свыше 10^8 В/м (тонкие пленки, высокоомные полупроводники) к этому добавляются туннельное просачивание сквозь запрещенную зону и ионизация полем примесных атомов. Процесс ударной ионизации стимулируется инжекцией носителей заряда с металлических контактов. Дальнейшая рекомбинация носителей заряда вызывает свечение люминофора. Область свечения располагается, как правило, у контактов металл — полупроводник или полупроводник — полупроводник, поскольку именно здесь имеется наибольшая напряженность поля. Для того чтобы носители заряда не уносились полем от места ионизации и не снижалась вероятность рекомбинации, необходимо периодическое выключение или изменение полярности напряжения (импульсный режим или переменное напряжение).

Особый интерес представляет электролюминесценция, появляющаяся при рекомбинации носителей заряда противоположных знаков в p-n-переходе, включенном в прямом направлении. Основные носители заряда по обе стороны перехода имеют различные знаки, поэтому отпадает необходимость в ионизации атомов сильным электрическим полем. Носители заряда ускоряются навстречу друг другу, а после инжекции в область с другим типом электропроводности становятся неосновными и усиленно рекомбинируют путем межзонных переходов, причем в полупроводниках типа GaAs, GaP, InAs, InSb, SiC, ZnS выделяющаяся при рекомбинации энергия не переходит в тепловую, а излучается в виде люминесцентного свечения. Концентрация инжектированных носителей заряда, а следовательно, яркость свечения уменьшаются при удалении от границы перехода.

Инжекционные диоды (*светодиоды*) создаются на основе полупроводников типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, а также SiC и тройных соединений типа GaAsP, InAsP, PbSnSe, PbSnTe и др. Спектр свечения диодов перекрывает весь видимый диапазон — от фиолетовой до близкой инфракрасной области. Для получения достаточно большого квантового выхода необходимо пропускать через переход токи значительной плотности (10—100 А/см^2), в противном случае будет преобладать безызлучательная рекомбинация.

Весьма перспективны для создания светодиодов гетеропереходы, в которых обеспечивается высокоэффективная инжекция из широкозонной в узкозонную область без сильного легирования. В то же

время широкозонный полупроводник прозрачен для рекомбинационного излучения, генерируемого в узкозонной области, что позволяет существенно упростить конструкцию светодиода. В переходах с переменной шириной запрещенной зоны возможно плавное изменение длины волны излучения.

Преимущества светодиодов — высокое быстродействие, малое потребление энергии, большой к. п. д., миниатюрность, высокая надежность.

Использование люминесценции. Люминофоры. Явление люминесценции широко используется при создании различных типов электронных устройств. Достаточно перечислить лишь некоторые области применения: люминесцентные лампы; электролюминесцентные источники света; электролюминесцентные сигнальные устройства; люминесцентные красители; детектирование невидимых излучений (ультрафиолетового, инфракрасного, рентгеновского, ядерного); люминесцентные экраны электроннолучевых приборов; люминесцентный анализ в различных областях науки.

В качестве люминофоров используют прежде всего полупроводники на основе сульфидов ZnS, CdS, CaS, SrS, MgS, BaS, окислов CaO, SrO, MgO, BaO, ZnO, вольфраматов $CaWO_4$, $CdWO_4$, $MgWO_4$, а также SiC, GaP, GaAs, ZnSe, $Zn_xCd_{1-x}S$, ZnS_xSe_{1-x} с введением активаторов Cu, Mn, Cl, Sn, Al, Ag, Bi, Ni, Co, Cd, Pb, определяющих спектр и длительность люминесцентного свечения.

Стимулированное излучение. В отсутствие внешнего электромагнитного поля переходы атомов из возбужденного в основное состояние носят случайный, спонтанный характер и не связаны между собой во времени. Поэтому спонтанное излучение является некогерентным.

Внешнее электромагнитное поле с частотой $\nu = (E_m - E_n)/h$, где E_n и E_m — энергии основного и возбужденного состояний атома, способно увеличить вероятность излучения квантов. При этом переходы электронов носят вынужденный характер, а излучение называется *стимулированным* (индуцированным, вынужденным). Увеличение вероятности излучения во внешнем поле связано с тем, что кванты являются бозонами и устремляются в область занятых квантовых состояний. В отличие от спонтанного стимулированное излучение когерентно, причем его частота, фаза, поляризация и направление те же, что и у индуцирующего электромагнитного поля.

Система с инверсной населенностью способна усиливать электромагнитные колебания за счет индуцированных переходов. Действительно, в случае инверсной населенности количество квантов, излучаемых при индуцированных переходах, больше числа поглощенных квантов.

Рабочими телами квантовых генераторов и усилителей могут служить не только смеси газов или паров различных веществ (см. гл. 5 и 6), но также твердые диэлектрики и полупроводники. Для создания инверсии населенностей между двумя уровнями системе необходимо сообщить дополнительную энергию, с тем чтобы населенность верхнего энергетического уровня оказалась больше, чем

у нижнего. Инверсная населенность может быть создана различными методами, например:

возбуждением внешним электромагнитным излучением;

инжекцией неосновных носителей заряда через p-n-переход;

облучением тела электронным пучком высоких энергий;

ударной ионизацией в сильном электрическом поле и др.

Для полупроводниковых приборов наиболее приемлемы инжекция, обстрел электронами и внешнее облучение (оптическая накачка).

При интенсивном *оптическом возбуждении* полупроводника электроны с верхних уровней валентной зоны перебрасываются на нижние уровни зоны проводимости. Равновесное состояние полупроводника нарушается. При достаточном возбуждении квазиуровни Ферми располагаются: для электронов—выше дна зоны проводимости, для дырок—ниже потолка валентной зоны, т.е. получается распределение носителей заряда, аналогичное вырожденному состоянию. Энергетические уровни ниже квазиуровня Ферми в зоне проводимости заполнены электронами сильнее, чем уровни выше квазиуровня Ферми в валентной зоне, в результате в полупроводнике образуется состояние инверсной населенности. В этих условиях возможно появление стимулированного излучения на длине волны, соответствующей границе собственного поглощения, причем кванты, испускаемые при переходе электронов из зоны проводимости в валентную зону, сами способны стимулировать аналогичные переходы. Поглощение же испускаемых квантов полупроводником существенно ослаблено, так как их энергия $h\nu = \Delta E_g$, а расстояние между верхними заполненными уровнями в валентной зоне и нижними свободными уровнями в зоне проводимости превышает ΔE_g. Оптическая накачка может осуществляться монохроматическим излучением от другого лазера.

Инверсная населенность может быть создана также при *обстреле* полупроводника *потоком электронов* с энергией 10—100 кэВ, способных возбуждать электроны из валентной зоны в зону проводимости.

Однако наилучший эффект может быть получен при использовании *электронно-дырочных переходов*, в которых инверсная населенность создается за счет инжекции носителей заряда через переход, включенный в прямом направлении, при условии высокой степени вырождения полупроводника. Приборы, основанные на подобном механизме работы, называются *инжекционными лазерами.*

В сильно вырожденных полупроводниках уровни Ферми расположены внутри разрешенных зон (рис. 9.44, *а*). В состоянии равновесия они находятся на одной высоте. При достаточном напряжении в прямом направлении уменьшается потенциальный барьер, уровень Ферми в полупроводнике n-типа может подняться выше дна зоны проводимости полупроводника p-типа на некотором участке перехода (рис. 9.44, *б*), в результате образуется область инверсной населенности x_1x_2. Электроны, переходящие в зону проводимости полупроводника p-типа, рекомбинируют с излучением в узкой области, прилегающей к границе перехода (так как концентрация

инжектированных носителей заряда резко спадает с расстоянием). При малых токах через переход излучение носит спонтанный характер, как в светодиоде, но при достижении определенной величины тока, называемой *пороговым током*, происходит переход к устойчивому режиму интенсивного вынужденного излучения.

Для увеличения коэффициента усиления и получения режима генерации необходимо ввести положительную обратную связь, сделав две противоположные грани полупроводника, перпендикулярные плоскости перехода, строго параллельными и оптически отполированными. Отражаясь от них, часть усиленного излучения, строго перпендикулярная граням, многократно проходит через переход, который в результате становится источником мощного остронаправленного излучения, близкого к монохроматическому.

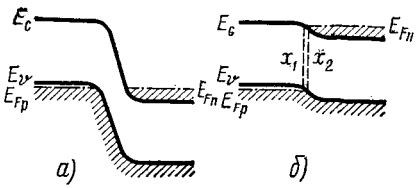


Рис. 9.44

К преимуществам полупроводниковых лазеров следует отнести высокий к. п. д., возможность модуляции излучения током через переход, быстродействие, малые габариты. Однако плотность порогового тока обычно настолько велика, что для обеспечения условий теплоотвода лазер может работать лишь в импульсном режиме. Поэтому особый интерес вызвало создание лазеров на гетеропереходах (*инжекционных гетеролазеров*), генерирующих в видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

Гетеролазер представляет собой структуру с одним или двумя инжектирующими гетеропереходами. Ширина запрещенной зоны в активной области гетеролазера (базе) меньше, чем в пассивных (инжектирующих) областях — эмиттерах, поэтому инжектированные носители заряда находятся в активной области в потенциальной яме и удерживаются там гетеропереходными барьерами. За счет этого инверсная населенность достигается при значительно меньших плотностях тока. Концентрация инжектированных носителей заряда в базе может превысить концентрацию носителей заряда в эмиттерах.

Оптические свойства базы отличны от оптических свойств эмиттеров, поэтому гетероструктура обладает хорошими волноводными свойствами и излучение выводится наружу с малыми оптическими потерями.

Высокая эффективность и малый пороговый ток позволили использовать двойную гетероструктуру для создания инжекционного гетеролазера, работающего в непрерывном режиме при комнатных температурах.

Фотопроводимость. Под *фотопроводимостью* понимают величину изменения электрической проводимости тела под действием электромагнитного излучения. В первую очередь фотопроводимость обусловлена *внутренним фотоэффектом* — увеличением концентрации свободных носителей заряда за счет их оптического возбуждения. Кроме того, изменение проводимости может быть связано и с измене-

нием подвижности носителей заряда, которые, возбуждаясь, переходят на более высокие энергетические уровни и, следовательно, изменяют свою эффективную массу. Однако вторая причина имеет значение лишь в невырожденных слабо легированных полупроводниках с малой эффективной массой носителей заряда, при низких температурах и малых энергиях возбуждающих квантов излучения $h\nu$, когда осуществляются внутризонные переходы «горячих» электронов, т. е. в далекой инфракрасной области спектра, и для подавляющего большинства фотоэлектронных приборов этого явления можно не учитывать. Оптически возбужденные носители заряда за очень короткое время (порядка 10^{-12} с) в результате нескольких столкновений приобретают энергию, близкую к средней энергии равновесных носителей заряда, и для расчета фотопроводимости можно пользоваться величинами подвижности равновесных носителей.

Внутренний фотоэффект у металлов практически не наблюдается, поскольку концентрация электронов проводимости столь велика, что добавка за счет возбуждения излучением оказывается незначительной в процентном отношении. В то же время у полупроводников, имеющих сравнительно малую концентрацию свободных носителей заряда, проводимость заметно изменяется под действием света. Энергия квантов внешнего излучения передается электронам полупроводника, которые переходят в зону проводимости из валентной зоны или с донорных уровней, либо на акцепторные уровни из валентной зоны.

При межзонных переходах *(собственная фотопроводимость)* появляется пара свободных носителей заряда — электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне. Минимальная энергия кванта, обеспечивающая возникновение собственной фотопроводимости, равна ширине запрещенной зоны: $h\nu_c = \Delta E_g$. В кристаллах со сложной структурой энергетических зон (см. рис. 9.41) это условие выполняется лишь для непрямых оптических переходов, а поскольку вероятность непрямых переходов мала, резкое возрастание фотопроводимости начинается лишь тогда, когда энергия кванта достаточна для осуществления прямого перехода (A на рис. 9.41). Частота ν_c называется *красной границей фотопроводимости*, и по ней можно судить о ширине запрещенной зоны полупроводника.

В примесных полупроводниках квантами света возбуждаются носители заряда лишь одного знака. Красная граница определяется условием $h\nu_d = \Delta E_d$ для донорного и $h\nu_a = \Delta E_a$ для акцепторного полупроводников. Энергии активации примесей ΔE_d и ΔE_a много меньше ширины запрещенной зоны ΔE_g, и красная граница примесной фотопроводимости смещена в длинноволновую часть спектра относительно границы собственной фотопроводимости. Концентрация электронов на примесных уровнях значительно ниже, чем в валентной зоне, поэтому примесная фотопроводимость меньше собственной.

Фотопроводимость определяется концентрацией носителей заряда, избыточной относительно равновесной концентрации:

$$\sigma_\Phi = e(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p). \qquad (9.137)$$

Полная проводимость $\sigma = \sigma_т + \sigma_ф$, где $\sigma_т$ — проводимость в отсутствие облучения, вызванная термическим возбуждением носителей заряда (темновая проводимость).

С момента включения источника внешнего излучения концентрация неравновесных носителей заряда Δn и Δp возрастает. Одновременно увеличивается количество актов рекомбинации в единицу времени. При постоянной интенсивности облучения J через определенное время устанавливается некоторое стационарное количество избыточных носителей заряда:

$$\left.\begin{aligned} \Delta n_{ст} &= \frac{\alpha\beta J\tau_n}{h\nu}, \\ \Delta p_{ст} &= \frac{\alpha\beta J\tau_p}{h\nu}, \end{aligned}\right\} \qquad (9.138)$$

где α — коэффициент поглощения; β — квантовый выход — число пар носителей заряда (в случае примесной фотопроводимости число носителей заряда), образованных одним квантом света; τ_n и τ_p — время жизни неравновесных носителей заряда.

Тогда

$$\sigma_ф = \frac{\alpha\beta J e}{h\nu}(\tau_n\mu_n + \tau_p\mu_p). \qquad (9.139)$$

Квантовый выход в полупроводнике при энергиях кванта $\Delta E_g \leqslant h\nu \leqslant 2\Delta E_g$ меньше или порядка единицы, однако при $h\nu > 2\Delta E_g$ он может превысить единицу. В этом случае появляются «горячие» носители заряда, обладающие избыточной энергией, достаточной для образования новых электронно-дырочных пар в процессе ударной ионизации. В реальных полупроводниках фотопроводимость обеспечивается не электронно-дырочными парами, а лишь носителями заряда того знака, у которых больше время жизни.

При выключении источника света концентрация избыточных носителей заряда, а следовательно, и $\sigma_ф$ спадает за счет рекомбинации по экспоненциальному закону с постоянной времени, равной времени жизни носителей заряда, до тех пор, пока σ не уменьшится до $\sigma_т$. Скорость нарастания и спада концентрации неравновесных носителей заряда может быть замедлена, если кристалл содержит ловушки, захватывающие носители заряда и задерживающие процессы генерации и рекомбинации. Носители заряда удерживаются ловушками (например, F-центрами) до тех пор, пока не получат за счет термического возбуждения энергию, достаточную для перевода их в зону. Вероятность акта рекомбинации носителя заряда в ловушке невелика. Поэтому, хотя ловушки и увеличивают эффективное время жизни носителей заряда и, следовательно, $\sigma_ф$, их отрицательное действие проявляется в заметном увеличении инерционности процессов в приборах с фотопроводимостью, ограничивая импульсный и высокочастотный режимы работы.

Спектральная зависимость фотопроводимости изображена на рис. 9.40 штрихпунктирными линиями. Красная граница собствен-

ной фотопроводимости совпадает с краем собственного поглощения. При уменьшении длины волны света фотопроводимость проходит через максимум и затем быстро спадает. Уменьшение фотопроводимости с укорочением световой волны может быть объяснено тем, что одновременно возрастает коэффициент поглощения α и, следовательно, носители заряда возбуждаются лишь в узком приповерхностном слое полупроводника. Изменение проводимости узкого приповерхностного слоя слабо влияет на проводимость всего образца. Кроме того, влияние поверхности проявляется в усилении рекомбинации носителей заряда и уменьшении среднего времени жизни, а следовательно, $\sigma_ф$. Есть также основания полагать, что уменьшение $\sigma_ф$ связано с преимущественным возбуждением квантами света бестоковых квазичастиц — экситонов, которые, не образуя свободных носителей заряда, рекомбинируют с излучением или возбуждением колебаний решетки.

Помимо максимума собственной фотопроводимости на спектральной кривой наблюдаются максимумы, связанные с ионизацией или возбуждением примесных атомов (возбужденный светом атом в процессе дальнейшей термической активации теряет электрон, увеличивая фотопроводимость). Вид графика $\sigma_ф(\lambda)$ для примесной фотопроводимости хорошо согласуется с зависимостью $\alpha(\lambda)$.

При определенных условиях на фотопроводимость могут влиять и экситоны, которые способны переносить энергию по кристаллу и возбуждать носители заряда из атомов примесей или ловушек. Сами они также могут увеличить фотопроводимость, распадаясь в области неоднородности кристалла на два свободных носителя заряда.

При малых интенсивностях светового облучения $j_ф \sim J$. Однако с ростом интенсивности время жизни избыточных носителей заряда становится функцией их концентрации, и зависимость $j_ф(J)$ получается нелинейной. В целом действует закон $j_ф \sim J^m$, где m изменяется с ростом J от 1 до 0,5.

Изменение фототока в зависимости от интенсивности облучения используют, в частности, для создания *фоторезисторов* — приборов, сопротивление которых зависит от J. Фоторезистивный слой представляет собой тонкую пленку полупроводника, поскольку свет проникает лишь на глубину порядка 0,1 мкм. При этом, однако, концентрация избыточных носителей заряда ограничена поверхностной рекомбинацией, так как диффузионная длина соизмерима с толщиной пленки. Преимущество фоторезисторов — высокая чувствительность (на несколько порядков выше, чем у вакуумных фотоэлементов), недостатки — высокая инерционность и зависимость $\sigma_ф/\sigma_т$ от температуры.

Красная граница фотопроводимости собственных полупроводников лежит в видимой или инфракрасной области спектра, примесных — в инфракрасной области, поэтому фоторезисторы можно применять для детектирования инфракрасного излучения. В качестве рабочих материалов используют сульфиды, селениды и теллуриды некоторых металлов, например CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, PbTe,

Tl_2S, а также Se, Ge, Si, InSb, GaAs, InAs и др. Большой практический интерес представляет фотопроводимость халькогенидных стекол. Спектральная зависимость фотопроводимости халькогенидов зависит от их состава. С увеличением процентного содержания тяжелых элементов максимум фоточувствительности сдвигается в область более длинных волн.

Фото-э.д.с. *Фотоэлектродвижущая сила* (фото-э.д.с.) представляет собой разность потенциалов, возникающую между различными участками кристалла в результате *фотогальванического эффекта* — пространственного разделения оптически возбужденных носителей заряда противоположного знака. Фото-э.д.с. появляется либо в неоднородных полупроводниках, либо в условиях неоднородного освещения.

При освещении одной из граней однородного полупроводника светом генерируемые в приповерхностном слое избыточные электроны и дырки за счет градиента концентрации начинают диффундировать в глубь полупроводника, но поскольку подвижность электронов выше, чем дырок, они быстрее достигают противоположной грани, которая заряжается отрицательно, тогда как освещаемая грань приобретает положительный заряд *(эффект Дембера)*.

Для собственного полупроводника э.д.с. эффекта Дембера

$$V_D = \frac{kT}{e}\frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p}\ln\frac{\sigma_{\phi s} + \sigma_т}{\sigma_т}, \qquad (9.140)$$

где $\sigma_{\phi s}$ — фотопроводимость освещенного приповерхностного слоя. Э.д.с. эффекта Дембера составляет несколько милливольт.

Если освещенный с одной стороны полупроводник поместить в магнитное поле, перпендикулярное направлению светового луча, то образующиеся разноименные неравновесные носители заряда будут в процессе диффузии отклоняться силой Лоренца в противоположные стороны, заряжая разными знаками грани, параллельные вектору напряженности магнитного поля и направлению распространения света *(фотомагнитоэлектрический эффект*, или *эффект Кикоина — Носкова)*. В результате появляется разность потенциалов, пропорциональная напряженности магнитного поля и интенсивности излучения (при не слишком больших интенсивностях).

У некоторых полупроводников, выполненных в виде тонких пленок, наблюдается аномально большая величина фото-э.д.с. — до $5 \cdot 10^3$ В. Строгое описание причин этого явления пока отсутствует.

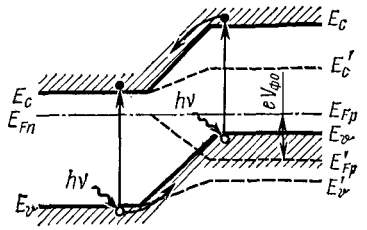


Рис. 9.45

Особое значение имеет фото-э.д.с., появляющаяся при освещении *p-n*-перехода в полупроводнике *(вентильная фото-э.д.с.)*. Если переход (рис. 9.45) освещается светом с энергией кванта $h\nu > \Delta E_g$, то по обе стороны от его границы будут генерироваться электронно-дырочные пары за счет возбуждения электронов из валентной

зоны в зону проводимости. Дырки в n-области и электроны в p-области являются неосновными носителями заряда, которые в отличие от основных носителей ускоряются полем контактной разности потенциалов p-n-перехода. Часть неосновных носителей заряда, образующаяся на расстоянии от перехода, меньшем диффузионной длины, не успев рекомбинировать, переводится полем контактной разности потенциалов через границу перехода, увеличивая концентрацию основных носителей заряда в противоположных областях. Основные же носители заряда (электроны в n-области и дырки в p-области), образованные излучением, не могут преодолеть поля контактной разности потенциалов и не переходят в противоположные области полупроводника. Таким образом, p-n-переход пространственно разделяет генерированные светом носители заряда разных знаков.

В результате в n-области появляется избыточный отрицательный заряд, а в p-области — избыточный положительный заряд и диаграмма энергетических уровней перехода (штриховые линии) оказывается смещенной относительно равновесного состояния (сплошные линии). Уровни Ферми в обеих частях полупроводника также смещены относительно друг друга на величину $eV_{\text{ф0}}$ ($V_{\text{ф0}}$ — фото-э.д.с.), что соответствует неравновесному состоянию системы. Поэтому при замыкании p- и n-областей с помощью внешней электрической цепи в ней начнет протекать ток $I_{\text{н}}$. Такой электронно-дырочный переход может быть использован в качестве *вентильного фотоэлемента* для преобразования энергии излучения в электрическую энергию. Величина фото-э.д.с.

$$V_{\text{ф0}} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_{\text{ф}}}{I_s} + 1 \right), \tag{9.141}$$

где $I_{\text{ф}}$ — ток возбужденных светом носителей заряда; I_s — ток насыщения в обратном направлении в отсутствие освещения.

При подключении внешней нагрузки разность потенциалов на фотоэлементе $V_{\text{ф}}$ создается лишь частью носителей заряда, другая часть носителей обеспечивает ток $I_{\text{н}}$:

$$V_{\text{ф}} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_{\text{ф}} - I_{\text{н}}}{I_s} + 1 \right). \tag{9.142}$$

Вольт-амперная характеристика вентильного фотоэлемента описывается выражением

$$I_{\text{н}} = I_s \left(e^{\frac{eV_{\text{ф}}}{kT}} - 1 \right) - I_{\text{ф}}. \tag{9.143}$$

Фото-э.д.с. приложена к p-n-переходу в прямом направлении и увеличивается с ростом интенсивности светового потока, пока не достигнет величины контактной разности потенциалов. Область, в которой возникает фото-э.д.с., ограничена расстоянием, равным диффузионной длине по обе стороны от перехода. Носители заряда,

генерированные светом за пределами этой области, рекомбинируют, не дойдя до границы перехода, и не вносят вклада в фото-э.д.с. Поэтому обычно стремятся к увеличению диффузионной длины носителей заряда в вентильных фотоэлементах.

Падающее излучение поглощается в тонком приповерхностном слое, в результате плоскость перехода приходится делать перпендикулярной световому лучу и располагать ее близко к поверхности. При этом, однако, не удается получить высокого к.п.д., так как тонкий внешний слой перехода обладает повышенным сопротивлением и в нем велика поверхностная рекомбинация носителей заряда. В этой связи представляет большой интерес использование гетеропереходов для создания фотоэлементов. Свет с энергией квантов, большей ширины запрещенной зоны узкозонной области и меньшей ширины запрещенной зоны широкозонной области, свободно проходит сквозь полупроводник с широкой запрещенной зоной и поглощается в узкозонной области вблизи перехода *(эффект окна в гетеропереходе)*. Широкозонный материал служит одновременно окном и защитным покрытием и может быть сделан достаточной толщины ввиду своей прозрачности. Тем самым гетеропереход становится малочувствительным к состоянию поверхности. Эффективность фотоэлементов с гетеропереходами можно повысить за счет плавного изменения ширины запрещенной зоны в переходе.

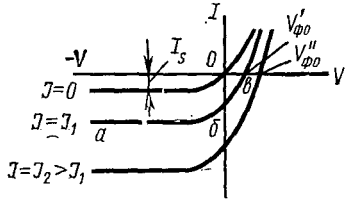


Рис. 9.46

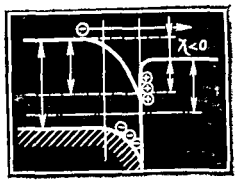
Материалами солнечных батарей, преобразующих солнечную энергию в электрическую, служит Si, GaAs, CdTe, InP, CdS. К.п.д. кремниевых фотоэлементов достигает 15% и, по-видимому, может быть повышен до 20—25%. В качестве материалов для вентильных фотоэлементов могут быть использованы также Se (спектральная чувствительность соответствует спектральной чувствительности человеческого глаза), Ge, Tl_2S, Ag_2S, AlSb, соединения свинца и др. Фотоэлементы чувствительны в видимой и инфракрасной частях спектра, некоторые из них — в близкой ультрафиолетовой области.

Помимо *фотогальванического режима*, когда отсутствует источник внешнего напряжения, *p-n*-переход может работать в *фотодиодном режиме*, при котором на него подается от батареи обратное напряжение. В этом случае фототок складывается с обратным током перехода и вольт-амперная характеристика является функцией освещенности. Преимуществами фотодиодного режима являются высокая чувствительность и малая инерционность (порядка 10^{-9} с), преимуществами фотогальванического режима — отсутствие источников питания и малый уровень шумов.

Вид вольт-амперной характеристики *p-n*-перехода при различных интенсивностях светового облучения показан на рис. 9.46. Участок *а—б* соответствует фотодиодному режиму, участок *б—в* — фотогальваническому.

Избыточные носители заряда в p-n-переходе могут возникать и при облучении его быстрыми электронами, альфа-частицами, гамма-излучением. При этом переход может быть использован для регистрации излучения, либо для преобразования его энергии в электрическую. Трудность заключается в том, что жесткое излучение постепенно разрушает кристаллическую решетку и выводит из строя фотоэлемент.

Широкое применение малогабаритные полупроводниковые источники света и фотоприемники находят при разработке *оптронов* — функциональных элементов оптоэлектронных схем, в которых сочетаются электрические и оптические методы передачи и преобразования сигналов, причем использование оптической связи позволяет одновременно осуществлять гальваническую развязку входных и выходных электрических цепей.



ГЛАВА 10

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

§ 10.1. ВИДЫ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИОННОЙ ЭМИССИЙ

В гл. 7, 8 и 9 были рассмотрены основы физики твердого тела. Квантовомеханическое описание состояния электронов в различных системах с учетом принципа Паули позволило дать объяснение кинетическим явлениям в полупроводниках, рассмотреть оптические свойства твердых тел, свойства контактов полупроводник—металл, диэлектрик—металл, механизм сверхпроводимости, ферромагнитные свойства некоторых металлов и т. д.

Настоящая глава посвящена изложению физических основ *эмиссионной электроники*, т. е. *явлениям испускания (эмиссии) электронов и ионов*, происходящим на границе твердого тела с вакуумом или газом при воздействии на поверхность эмиттера постоянного или высокочастотного электрического поля, светового излучения, электронной или ионной бомбардировки, теплового нагрева, механической обработки и т. д.

Самопроизвольной (спонтанной) эмиссии электронов из твердого тела препятствует наличие на границе потенциального порога U_0, обусловленного силами взаимодействия между электронами, вылетающими из вещества на расстояния, превышающие атомные размеры, и оставшимся нескомпенсированным положительным зарядом ионов решетки (рис. 10.1). Максимально возможная кинетическая энергия электронов проводимости в металле при температуре абсолютного нуля равна E_F (энергия Ферми). Для вырывания с уровня E_F одного электрона за пределы эмиттера необходима дополнительная энергия $e\varphi = U_0 - E_F$, равная *работе выхода электрона* из данного металла (см. § 9.6).

Спонтанная, или *автоэлектронная эмиссия*, возможна только при условии превращения потенциального порога в потенциальный барьер, сквозь который электроны могут «просачиваться», «туннелировать» за счет чисто квантовомеханического эффекта, подобного туннельному эффекту при спонтанном испускании альфа-частиц из радиоактивных ядер. Термин «автоэлектронная эмиссия» означает, что выход электронов за пределы твердого тела происходит самопроизвольно, т. е. не связан с затратой дополнительной энергии.

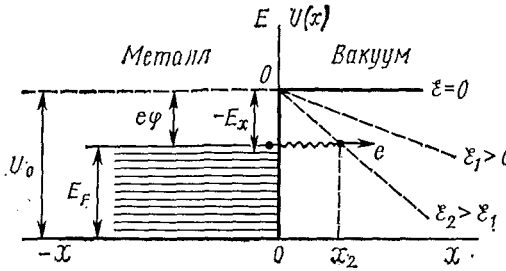


Рис. 10.1

Электроны, «просочившиеся» за пределы барьера, приобретают энергию от электрического поля $\mathscr{E}$ лишь в вакуумном промежутке эмиттер—анод.

Чем больше напряженность внешнего электрического поля $\mathscr{E}$, тем круче с изменением расстояния x от поверхности изменяется потенциальная энергия электрона $U(x) = -e\mathscr{E}x$ в этом поле, тем уже потенциальный барьер, а следовательно, выше плотность тока автоэлектронной эмиссии j_A, зависящая от квантовомеханического коэффициента прозрачности барьера (см. § 3.7). Внешнее электрическое поле не только приводит к трансформации потенциального порога в барьер, но и уменьшает высоту барьера *(эффект Шоттки)*, что также способствует росту автоэмиссионного тока (см. § 9.7). Зависимость $j_A(\mathscr{E})$ носит экспоненциальный характер: $j_A \sim \exp[-C/\mathscr{E}]$, где C — постоянная, определяемая работой выхода электрона из эмиттера.

Согласно расчетам для появления значительных токов автоэлектронной эмиссии необходимы напряженности поля $\mathscr{E} \sim 10^8 \div 10^9$ В/м.

Электрическое поле у поверхности твердого тела может быть образовано не только за счет внешней разности потенциалов, ускоряющей электроны между катодом и анодом, но также за счет поля положительных ионов, находящихся у поверхности катода. Такой слой ионов может появиться у катода, например, за счет испарения части вещества автоэмиссионного катода при его разогреве собственно автоэмиссионным током. Последующая ионизация испарившихся атомов приводит к созданию у поверхности катода слоя плотной неравновесной газоразрядной плазмы. Сильное электрическое поле в пограничной области эмиттер—плазма локализуется в пределах так называемого *радиуса Дебая*, зависящего от концентрации плазмы. Возникновение этого поля вызывает дополнительное усиление автоэлектронной эмиссии. Этот процесс перехода от обычной автоэлектронной эмиссии к аномально высоким плотностям эмиссионного тока носит резкий, взрывной характер и, как правило, заканчивается вакуумным пробоем (дугой). Стадия испускания автоэлектронов из металла или полупроводника в промежутке

между окончанием нормальной автоэлектронной эмиссии и началом вакуумной дуги получила название *взрывной эмиссии*.

В случае полупроводников электрическое поле может проникать в глубь эмиттера. Это обусловливает, во-первых, изменение характера зонной структуры в приповерхностной области (изгиб зон) и, во-вторых, разогрев электронного газа в зоне проводимости полупроводника в связи с тем, что электроны, отбирая энергию от поля на длине свободного пробега, затем испытывают квазиупругое рассеяние на колебаниях атомов решетки (фононах). При таком рассеянии резко изменяется направление импульса электрона (рассеяние носит, как правило, сферически симметричный характер), а энергия электрона изменяется мало. Очевидно, при этом средняя энергия электронов будет возрастать, т. е. температура электронного газа будет «отрываться» от температуры решетки. В результате можно наблюдать *эмиссию «горячих» электронов* из холодного полупроводникового катода. Ток этой эмиссии будет тем больше, чем меньше *сродство эмиттера к электрону* χ, поскольку выйти в вакуум смогут лишь те электроны, энергия $E_x = p_x^2/2m_e$ которых, связанная с нормальной к поверхности составляющей импульса, окажется больше χ.

При достаточно больших значениях χ (порядка нескольких электрон-вольт) и не слишком высоких напряженностях поля $\mathscr{E} \leqslant 10^5 \div 10^7$ В/м ток эмиссии «горячих» электронов пренебрежимо мал, так как на длине свободного пробега ($L_e \sim 10^{-8}$ м) электрон не может набрать энергию, превыщающую 0,1—1 эВ. Очевидно, эмиссия «горячих» электронов из полупроводника принципиально невозможна при температуре решетки, близкой к температуре абсолютного нуля, когда в зоне проводимости нет свободных электронов. Лишь при тепловом или световом возбуждении носителей заряда с донорных уровней в полупроводнике n-типа или из валентной зоны в собственном полупроводнике можно наблюдать эмиссию. Для того чтобы ток эмиссии не нагревал решетку, электрическое поле должно воздействовать на эмиттер в течение коротких, редко следующих импульсов. Поэтому эмиссия «горячих» электронов возможна только в импульсном режиме. Поскольку процесс нагревания электронного газа за счет энергии электрического поля происходит практически безынерционно, поле может как носить характер импульсов постоянного тока, так и быть промодулированным сверхвысокой частотой.

Особым классом эмиттеров являются полупроводниковые катоды, у которых дно зоны проводимости в объеме эмиттера оказывается расположенным выше уровня вакуума. Это—эмиттеры с *отрицательным электронным сродством*, получаемым, например, за счет напыления на поверхность полупроводника p-типа (с изгибом зон вниз) мономолекулярных слоев атомов Cs или молекул Cs_2O с большими электроположительными дипольными моментами. Из таких эмиттеров возможно испускание не только «горячих», но и термолизованных («холодных») электронов. Их возбуждение в зону проводимости может быть осуществлено не только за счет светового

облучения или электронной бомбардировки, но и за счет инжекции электронов из приповерхностного p-n-перехода.

В металлы электрическое поле проникает на глубину, не превышающую одного-двух атомных слоев ($\sim 10^{-10}$ м). В обычных условиях в металлах из-за высокой концентрации электронов невозможно повысить температуру электронного газа за счет энергии электрического поля. Однако можно создать специальный эмиттер, покрыв диэлектрическую подложку тонкой металлической пленкой с *«островковой» структурой*. Размеры металлических «островков» не должны при этом превышать ~ 10 нм (10^{-8} м), т. е. должны быть меньше длины свободного пробега электронов в металле. В таких пленках, называемых *диспергированными металлическими пленками*, электрическое поле создается путем подачи напряжения между специально наносимыми на пленку сплошными металлическими контактами. Протекание постоянного тока через пленку сопровождается, как правило, эмиссией электронов в той области токов, где вольт-амперная характеристика тока проводимости через пленку начинает отличаться от омической. Эмиссию «горячих» электронов из диспергированной металлической пленки можно наблюдать и не нанося на нее контакты для пропускания тока. Для этого пленку необходимо поместить в сверхвысокочастотное электрическое поле достаточной напряженности ($\mathscr{E}_{\text{свч}} \geqslant 10^5$ В/м).

В области частот электромагнитного поля, соответствующих световому диапазону ($\nu \sim 10^{15} \div 10^{16}$ Гц), энергия одного кванта $h\nu$ может оказаться больше работы выхода электрона из металла $e\varphi$. Явление испускания твердыми телами электронов под воздействием энергии световых квантов называется *внешним фотоэффектом* или *фотоэлектронной эмиссией*. Соотношение $h\nu_0 \geqslant e\varphi$ определяет *красную границу фотоэффекта* из металла. В собственных полупроводниках и диэлектриках фотоэлектронная эмиссия наблюдается лишь в случае, если $h\nu_0 \geqslant \Delta E_g + \chi$, где ΔE_g — ширина запрещенной зоны. Кроме выбивания электронов из валентной зоны возможна фотоэлектронная эмиссия с донорных уровней, а также из заполненных электронами поверхностных состояний. Особый интерес представляет фотоэлектронная эмиссия из систем с отрицательным (или близким к нулю) электронным сродством χ, когда в вакуум могут выходить термолизованные электроны.

Явление фотоэлектронной эмиссии характеризуется числом эмиттированных электронов, приходящихся в среднем на один поглощенный фотон. Эту величину называют *квантовым выходом фотоэффекта* и обозначают через Y. Для эмиттеров с отрицательным электронным сродством квантовый выход достигает максимально возможных значений. С повышением напряженности поля световой волны (плотности фотонов, падающих на эмиттер) вероятность поглощения электроном твердого тела одновременно двух или более фотонов может оказаться весьма заметной, что соответствует *многофотонному фотоэффекту*. При достаточно низких частотах из-за малости энергии одного кванта (например, на СВЧ $h\nu \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ эВ) взаимодействие электромагнитной волны с электронами твердого

тела следует рассматривать чисто классически, т. е. как непрерывный процесс ускорения электрона в поле СВЧ-волны. Именно так описывается процесс эмиссии «горячих» электронов на СВЧ из полупроводников и «островковых» пленок.

Бомбардируя твердое тело электронами с энергией $E_p > e\varphi$ (в металлах) или $E_p \geqslant \Delta E_g$ (в диэлектриках и полупроводниках), можно наблюдать эмиссию вторичных электронов, т. е. выбивание из твердого тела электронов за счет передачи им энергии от падающих на вещество первичных электронов. При энергиях E_p, меньших указанных пороговых значений, наблюдается лишь *упругое* или *квазиупругое* (с возбуждением фононов) *отражение первичных электронов* от мишени.

Явление испускания электронов твердыми телами при бомбардировке пучком первичных электронов называется *вторичной электронной эмиссией*. Отношение числа испущенных мишенью за некоторый интервал времени вторичных электронов к числу первичных электронов, упавших на мишень за тот же интервал, называют *коэффициентом вторичной электронной эмиссии* и обозначают через σ. Величина σ существенно зависит от энергии E_p первичных электронов. Вторичные электроны могут испускаться как с лицевой стороны мишени, бомбардируемой первичным электронным пучком, так и с ее тыльной стороны, если мишень простреливается первичным пучком насквозь. Очевидно, последнее возможно лишь для тонких пленок. В первом случае говорят о *вторичной электронной эмиссии на отражение*, во втором — о *вторичной электронной эмиссии на прострел*. Коэффициент вторичной электронной эмиссии на прострел обозначают через Σ. Зависимость $\Sigma(E_p)$ может существенно отличаться для одного и того же эмиттера от зависимости $\sigma(E_p)$. Это связано прежде всего с тем, что вплоть до значений E_p, начиная с которых первичные электроны простреливают мишень, величина Σ равна нулю (или пренебрежимо мала́).

При нагревании твердого тела возрастают амплитуды колебаний атомов кристаллической решетки (на квантовом языке это соответствует увеличению плотности фононов). Передача энергии от фононов электронному газу приводит к расширению энергетического спектра электронов. Например, в металлах это вызывает появление максвеллообразного «хвоста» у фермиевской функции распределения электронов по энергиям (см. рис. 5.3). С повышением температуры все большее число электронов приобретает энергию, достаточную для преодоления работы выхода на границе твердого тела с вакуумом. Явление испускания в вакуум электронов нагретым телом называют *термоэлектронной эмиссией*. В полупроводниках при температуре, близкой к температуре абсолютного нуля, электроны в зоне проводимости отсутствуют. Нагревание тела обусловливает при этом забрасывание электронов в зону проводимости с донорных уровней и из валентной зоны. При взаимодействии с фононами электроны термолизуются, спектр их приобретает максвелловский характер. Плотность тока термоэлектронной эмиссии j_T определяют из *формулы Ричардсона—Дэшмана:* $j_T = (1 - \langle R \rangle) AT^2 \exp(-e\varphi/kT)$,

где $\langle R \rangle$ — усредненное по спектру термоэлектронов значение коэффициента отражения электронов от потенциального порога; A — термоэлектронная постоянная, равная 120,4 А/(град^2·м^2).

Энергия, необходимая для выбивания из твердого тела электронов, может быть сообщена им также ионами, обладающими достаточной для этого кинетической энергией. Это явление называется *кинетической ионно-электронной эмиссией* и характеризуется коэффициентом γ_k, определяемым как отношение эмиссионного тока испускаемых электронов i_e к току ионов i_i, бомбардирующих эмиттер.

Потенциальной ионно-электронной эмиссией называют явление вырывания электронов из твердого тела медленными положительно заряженными ионами при их нейтрализации на поверхности твердого тела. Если, например, дискретный незанятый уровень энергии иона лежит ниже дна зоны проводимости металла, то энергия, выделяющаяся при переходе электрона из металла в ион, может быть передана любому из электронов твердого тела или испущена в виде кванта. Второй случай значительно менее вероятен. В первом случае происходит так называемый *оже-переход*, в результате которого при выполнении соответствующих энергетических условий электрон эмиттируется в вакуум. Потенциальная ионно-электронная эмиссия характеризуется коэффициентом $\gamma_п = i_e/i_i$.

Эмиссия электронов может возникать также в результате различных видов предварительной обработки поверхности твердого тела: механической и термической обработки, пластической деформации, окисления, адсорбции, воздействия ионизирующего излучения и др. Этот вид испускания электронов называют *экзоэлектронной эмиссией*, так как первоначально считалось, что ее механизм связан с энергией экзотермических превращений, т. е. реакций, идущих с выделением тепла. Величина тока подобной эмиссии обычно очень мала и для ее измерения применяют счетчики отдельных электронов. Число испускаемых экзоэлектронов зависит от способа обработки поверхности (скобление, полировка, пластическая деформация и т. п.), глубины нарушенного слоя, скорости съема материала. Экзоэлектронную эмиссию можно наблюдать и при фазовых превращениях вещества — плавлении и кристаллизации, а также с поверхности сегнетоэлектриков при их поляризации. Эмиссию экзоэлектронов можно стимулировать, подогревая образец или облучая его светом. В первом случае говорят о *термостимулированной*, во втором — о *фотостимулированной электронной экзоэмиссии*. Исследование этих видов эмиссии указывает, что испускание экзоэлектронов можно связать с релаксационными процессами на реальной поверхности твердого тела, покрытой различными адсорбированными или оксидными пленками. Обычно источниками электронов при экзоэлектронной эмиссии являются поверхностные уровни, уровни примесей, ловушки электронов, центры окраски. Распад таких возбужденных центров приводит к эмиссии электронов за счет оже-процесса.

К комбинированным (гибридным) видам эмиссии можно отнести также автоэлектронную эмиссию с разогретого катода, т. е. *термо-*

автоэлектронную эмиссию, автоэлектронную эмиссию с облучаемой светом поверхности катода, т. е. *фотоавтоэлектронную эмиссию*, «*автогорячую*» *электронную эмиссию* из полупроводниковых автокатодов, *вторичную электронную эмиссию, усиленную электрическим полем*, *фотоэлектронную эмиссию, усиленную полем, термостимулированную вторичную электронную эмиссию* и др.

В соответствующих условиях с поверхности твердого тела могут эмиттироваться не только электроны, но и тяжелые заряженные частицы — ионы. Выбивание ионов при облучении мишени пучком ионов того же или другого сорта называется *ионно-ионной вторичной эмиссией* или *вторичной ионной эмиссией*. Посылая на поверхность металла или полупроводника пучок атомов (молекул), можно наблюдать процесс превращения части атомных частиц нейтрального пучка в пучок ионов. Этот процесс называется *поверхностной ионизацией*. В зависимости от сорта бомбардирующих поверхность атомов и свойств самой поверхности при поверхностной ионизации могут образовываться как положительные, так и отрицательные ионы. Выбивание из бомбардируемой ионами или атомами мишени нейтральных частиц (атомов, молекул или целых комплексов — кластеров) принято называть *катодным распылением*. Рассмотрим более подробно основные виды эмиссии.

§ 10.2. АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ИЗ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Автоэлектронная эмиссия из металлов. Как было показано в § 3.7, электроны с определенной вероятностью проходят сквозь потенциальный барьер за счет туннельного эффекта. Потенциальная ступенька на границе металл — вакуум превращается в потенциальный барьер вследствие приложения между катодом и анодом высокого напряжения, от величины которого зависит высота и ширина барьера. Без учета силы зеркального электрического изображения в системе СГС $\mathcal{F}_{э.и}=e^2/4x^2$, при удалении электрона от поверхности металла на расстояние x одномерный потенциальный барьер на границе металл — вакуум имеет вид «потенциального зубца» (рис. 10.1)*). Теория автоэлектронной эмиссии впервые была развита *Р. Фаулером и Л. Нордгеймом* (1928—1929). Плотность тока этой эмиссии, соответствующая падению на внутреннюю сторону поверхности катода группы электронов с нормальной к поверхности составляющей импульса в интервале от p_x до p_x+dp_x, равна

$$dj_x=eD(\mathcal{E},\ p_x)\,dn_{xyz}, \tag{10.1}$$

где $D(\mathcal{E},\ p_x)$ — коэффициент прозрачности потенциального барьера для электронов с данным значением импульса и при заданной напряженности поля; $dn_{xyz}=(2/h^3)f_F(p_x,\ p_y,\ p_z)(p_x/m_e)\,dp_x\,dp_y\,dp_z$ — число электронов, падающих в секунду на 1 см^2 площади потенциального барьера с проекциями импульсов, лежащими в интервалах

*) В СИ $\mathcal{F}_{э.и}=(4\pi\varepsilon_0)^{-1}e^2/4x^2$.

от p_x до p_x+dp_x, от p_y до p_y+dp_y, от p_z до p_z+dp_z; $f_F(p_x, p_y, p_z)$ — фермиевская функция распределения электронов по импульсам внутри металла (см. § 5.3).

Полную плотность тока определяют интегрированием выражения (10.1) по всем значениям импульсов p_x от 0 до ∞ (очевидно, для падения электрона на барьер необходимо, чтобы $p_x > 0$) и по любым значениям p_y и p_z (от $-\infty$ до $+\infty$):

$$j_A = \frac{2e}{\hbar^3 m_e} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_F(p_x, p_y, p_z) D(\mathscr{E}, p_x)\, p_x\, dp_x\, dp_y\, dp_z. \quad (10.2)$$

Учитывая, что энергия электрона

$$E = p^2/2m_e = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m_e, \quad (10.3)$$

выражение (10.2) можно записать в виде

$$j_A = \frac{2e}{\hbar^3} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_F(E)\, D(E_x) \frac{\partial E}{\partial p_x}\, d^3\mathbf{p}, \quad (10.4)$$

где E_x — часть кинетической энергии электрона, связанная с нормальной к поверхности компонентой скорости.

Таким образом, величина $E_x = [(p_x^2/2m_e) - U_0]$ представляет собой избыток кинетической энергии электрона над высотой потенциального порога U_0. В рассматриваемом случае для электрона, находящегося в потенциальной яме, энергия электрона E_x отрицательна. Для электрона, находящегося на уровне Ферми, абсолютная величина E_x равна работе выхода из металла $e\varphi$. Выражения для $f_F(E)$ и $D(E_x)$ в формуле (10.24) хорошо известны (см. § 5.3 и 3.7).

При туннелировании электрона сквозь потенциальный барьер его кинетическая энергия в некоторой точке $x = x_2$ становится равной потенциальной энергии $e\mathscr{E}x_2$. Значение этой координаты $x_2 = |E_x|/e\mathscr{E}$. В соответствии с формулой для прозрачности треугольного барьера, полученной в § 3.7 ВКБ-методом, имеем

$$D(\mathscr{E}, E_x) = D_0 \exp\left(-\frac{2\sqrt{2m_e}}{\hbar} \int_0^{|E_x|/e\mathscr{E}} \sqrt{|E_x| - e\mathscr{E}x}\, dx \right), \quad (10.5)$$

где величина $D_0 \approx 1$, поэтому ею обычно пренебрегают.

В результате интегрирования (10.5) получим

$$D(\mathscr{E}, E_x) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e}}{3\hbar} \frac{|E_x|^{3/2}}{e\mathscr{E}} \right). \quad (10.6)$$

С учетом сил зеркального изображения (рис. 10.2) выражение для прозрачности содержит в интеграле под знаком корня дополнительный член

$$D(\mathscr{E}, E_x) = \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m_e}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{|E_x| - e\mathscr{E}x - e^2/4x}\, dx \right]. \quad (10.7)$$

Этот интеграл точно не берется. Поэтому для учета снижения высоты потенциального барьера на величину $\Delta(e\varphi)$ за счет зеркального электрического изображения вводят специальную функцию $\Theta(\xi)$, называемую *функцией Нордгейма*. Уменьшение работы выхода эмиттера при наличии электрического поля получило название *шоттковского снижения*. Можно показать (см. § 10.9), что $\Delta(e\varphi) = e\sqrt{e\mathscr{E}}$. Аргументом функции $\Theta(\xi)$ является безразмерная величина $\xi = e\sqrt{e\mathscr{E}}/|E_x|$, представляющая собой отношение уменьше-

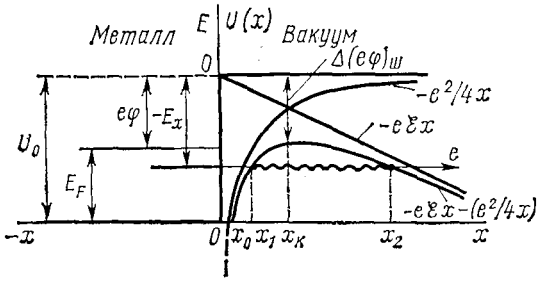


Рис. 10.2

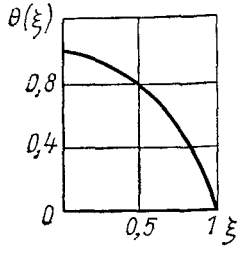


Рис. 10.3

ния работы выхода за счет эффекта Шоттки к работе выхода электрона с данной энергией E_x. При $E_x = e\varphi$ $\xi = (e\mathscr{E})^{1/2}/\varphi$. Функция $\Theta(\xi)$ табулирована и может быть представлена в виде графика, изображенного на рис. 10.3. Приближенное выражение функции $\Theta(\xi)$ близко к параболе: $\Theta(\xi) \approx 0{,}955 - 1{,}03\xi^2$. Оно справедливо при тех значениях аргумента, где ξ заметно отличается и от нуля, и от единицы. Так, в интервале $0{,}35 \leqslant \xi \leqslant 0{,}69$ функция $\Theta(\xi)$ определяется из этого выражения с погрешностью, меньшей 1%. Снижение работы выхода за счет эффекта Шоттки приводит к появлению в формуле (10.6) для прозрачности барьера дополнительного множителя $\Theta(\xi)$ под знаком экспоненты:

$$D(\mathscr{E},\ E_x) = \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_e}}{3he}\frac{|E_x|^{3/2}}{\mathscr{E}}\Theta(\xi)\right]. \qquad (10.8)$$

Видно, что при малых напряженностях полей, когда $\xi \to 0$, нордгеймовская поправка несущественна и формула (10.8) совпадает с (10.6). При $\xi \to 1$ ($\mathscr{E}_{кр} \to E_x^2/e^3$) $\Theta(\xi) \to 0$, а прозрачность барьера $D(\mathscr{E},\ E_x) \to 1$, т. е. происходит полное снятие барьера по Шоттки. Если $e\varphi = 4 \div 5$ эВ, то это происходит при $\mathscr{E}_{кр} \approx 10^{10}$ В/м.

Подставив в (10.2) явный вид функций Ферми—Дирака и выражение (10.8) для прозрачности барьера, получим

$$j_A(\mathscr{E}) = \frac{2e}{\hbar^3 m_e}\int_0^\infty p_x\,dp_x \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left[-\frac{8\pi}{3}\frac{\sqrt{2m_e}}{he}\frac{|E_x|^{3/2}}{\mathscr{E}}\Theta\xi\right] dp_y dp_z}{\exp\{[(1/2m_e)(p_x^2+p_y^2+p_z^2) - E_F]/kT\}+1}. \qquad (10.9)$$

Разлагая подынтегральное выражение по степеням малого параметра $(E_x - E_F)$ и рассматривая случай близких к абсолютному

нулю температур, можно получить основную формулу для плотности автоэмиссионного тока:

$$j_A(\mathscr{E}) \approx \frac{e^2\mathscr{E}^2}{8\pi h\varphi\vartheta(\xi)} \exp\left[-\frac{8\pi}{3}\frac{(2m_e)^{1/2}}{he}\frac{(e\varphi)^{3/2}}{\mathscr{E}}\Theta(\xi)\right], \qquad (10.10)$$

где $\vartheta(\xi) = \Theta(\xi) - (2\xi/3)(d\Theta(\xi)/d\xi)$.

Выражая $e\varphi$ в электрон-вольтах, а напряженность электрического поля в В/см, получим плотность автоэмиссионного тока в А/см²:

$$j_A = 1{,}54 \cdot 10^{-6} \frac{\mathscr{E}^2}{\vartheta^2(\xi)\, e\varphi} \exp\left[-\frac{6{,}83 \cdot 10^7 (e\varphi)^{3/2}}{\mathscr{E}}\Theta\left(\frac{3{,}79 \cdot 10^{-4}\mathscr{E}^{1/2}}{e\varphi}\right)\right]. \qquad (10.11)$$

При практических расчетах, учитывая выражение (10.8) и считая приближенно, что $\vartheta^2(\xi) = \Theta^2(\xi) = 1{,}1$, удобно пользоваться следующей формулой для плотности автоэмиссионного тока:

$$j_A = 1{,}4 \cdot 10^{-6}(\mathscr{E}^2/e\varphi) \cdot 10^{4{,}39/\sqrt{e\varphi}} \cdot 10^{-2{,}82 \cdot 10^7 [(e\varphi^{3/2}/\mathscr{E})]}. \qquad (10.12)$$

При $\mathscr{E} = 6 \cdot 10^7$ В/см и $e\varphi = 4{,}5$ эВ плотность тока j_A может достигать 10^7 А/см².

Для сравнения с экспериментальными данными формулу (10.11) обычно представляют в виде $\ln(j_A/\mathscr{E}^2) = f(1/\mathscr{E})$. В таких координатах зависимость автоэлектронной эмиссии от напряженности электрического поля является прямой линией, несмотря на то, что в показателе экспоненты от $\mathscr{E}$ зависит также функция Нордгейма, которая сильно изменяется с изменением $\mathscr{E}$. Однако наличие функции $\Theta(\mathscr{E})$ в экспоненте несущественно влияет на ход рассматриваемой зависимости, так как эта функция в пределах экспериментально используемых значений напряженности поля изменяется слабо. Отклонение зависимости $\ln(j_A/\mathscr{E}^2) = f(1/\mathscr{E})$ от линейной в области очень больших напряженностей электрического поля объясняется влиянием объемного заряда эмиттированных автоэлектронов (рис. 10.4). Плотный отрицательный объемный заряд уменьшает напряженность поля у поверхности эмиттера и, следовательно, обусловливает более слабую зависимость тока от приложенной разности потенциалов V. Зависимость автоэмиссионного тока от работы выхода $e\varphi$, вытекающая из теории Фаулера—Нордгейма, также находится в согласии с экспериментальными данными. Эта зависимость определяется в основном множителем $\varphi^{3/2}$ в показателе экспоненты.

Приведенные формулы *теории Фаулера—Нордгейма* соответствуют случаю $T = 0$ К. С повышением температуры спектр электронов в металле уширяется, что приводит к температурной зависимости автоэмиссионного тока за счет большей вероятности прохождения сквозь потенциальный барьер электронов, термически возбужденных на уровни, лежащие выше уровня Ферми. Е. Мерфи и Р. Гуд получили следующее выражение для плотности тока автоэлектронной эмиссии с учетом температуры эмиттера:

$$j_A(T) = j_A(0)\, \pi y/\sin \pi y, \qquad (10.13)$$

где

$$y=\frac{4\pi\sqrt{2m_e}\,k\sqrt{e\varphi}\,\vartheta(\xi)}{he\mathscr{E}}T$$

(k — постоянная Больцмана).

При малых T, разложив $\sin\pi y$ в ряд, получим

$$j_A(T)\approx j(0)[1+(1/6)\pi^2y^2]. \qquad (10.14)$$

При $\vartheta(\xi)=\vartheta(0{,}5)=1{,}044$ имеем $y\approx 9{,}22\cdot10^3\sqrt{e\varphi}\,(T/\mathscr{E})$, где $e\varphi$ выражено в эВ, $\mathscr{E}$ — в В/см, а T — в К. Подставив значение в (10.14), получим

$$j_A(T)/j_A(0)\approx 1+1{,}40\cdot10^8(e\varphi/\mathscr{E}^2)T^2. \qquad (10.15)$$

Таким образом, в первом приближении изменение тока автоэлектронной эмиссии с температурой следует квадратичному закону. Формула (10.15) определяет $j_A(T)$ с точностью не хуже 10% вплоть до $j_A(T)/j_A(0)=1{,}6$ и 1% до $j_A(T)/j_A(0)=1{,}18$. Расчет по этой

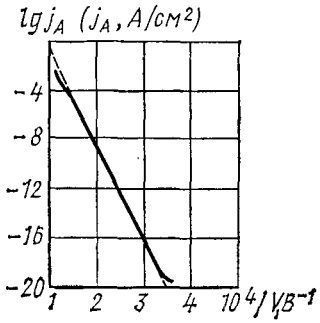


Рис. 10.4

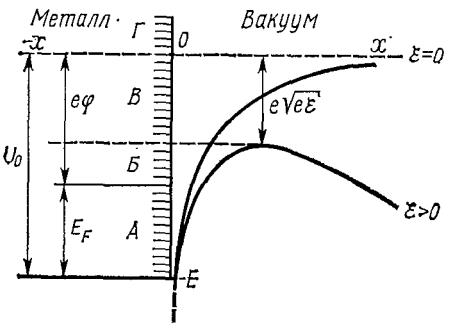


Рис. 10.5

формуле, например, при температуре жидкого азота (77 К) показывает, что отношение $j_A(77)/j_A(0)$ не превышает 1,01. При комнатной температуре добавка к $j_A(0)$ не превышает 10% (для $e\varphi\geqslant 3$ эВ и $j_A\geqslant 10^3$ А/см²).

В области высоких температур к собственно автоэмиссионному току, обусловленному туннельным механизмом, добавляется ток термоэлектронной эмиссии, обусловленный электронами с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера, сниженного за счет эффекта Шоттки. Для наглядности на рис. 10.5 энергетический спектр электронов в металле разделен на четыре области: *А*, *Б*, *В* и *Г*. Электроны группы *А* могут быть эмиттированы как автоэлектроны при любых температурах, включая $T=0$ К. Электроны группы *Б* участвуют в автоэлектронной эмиссии при $T>0$ К (их можно назвать термоавтоэлектронами). Выход в вакуум электронов группы *В* соответствует увеличению термоэлектронного тока за счет эффекта Шоттки. Наконец, электроны группы *Г* выходят в вакуум за счет механизма термоэлектронной эмиссии даже при $\mathscr{E}\simeq 0$ (см. § 10.9).

Анализ энергий электронов, покинувших автокатод, может быть произведен при помощи энергоанализаторов с задерживающим полем или с отклонением электронов в электрическом либо магнитном поле (см. гл. 2). При этом автоэлектроны предварительно ускоряются определенной разностью потенциалов в промежутке между эмиттером и близлежащим электродом (например, сеткой), а затем направляются в анализирующую систему. Измерения показывают, что при низких температурах распределение автоэлектронов по энергиям имеет вид кривой с максимумом полушириной $\Delta E_{1/2}$ в несколько десятых долей электрон-вольта (обычно $\Delta E_{1/2} \sim 0{,}15 \div \div 0{,}20$ эВ), т. е. большая часть электронов действительно туннелирует в вакуум с уровней, близких к уровню Ферми. Эти экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими представлениями о механизме автоэлектронной эмиссии с чистых поверхностей металлов.

Рассматриваемая здесь теория автоэлектронной эмиссии построена на использовании формул для прозрачности барьера, полученных при решении одномерного уравнения Шредингера. Это приближение справедливо, если: 1) поверхность эмиттера является идеальной однородной плоскостью; 2) применима модель свободных электронов (модель «желе»), для которой поверхность Ферми в импульсном пространстве является сферой (см. § 4.1). Реальные эмиттеры имеют ступенчатую структуру с высотой ступенек в одно или несколько межатомных расстояний, а изоэнергетические поверхности Ферми для большинства металлов имеют сложную структуру, существенно отличную от сферы. Кроме того, эмиттер с адсорбированной субмонослойной пленкой, атомы которой имеют тенденцию собираться в «островки», обладает неоднородностью по работе выхода $e\varphi$, обусловливающей появление у поверхности так называемого поля пятен. Учет первых двух факторов приводит к некоторым уточнениям теории автоэлектронной эмиссии из металлов. В частности, эти уточнения касаются спектра автоэлектронов и температурной зависимости тока автоэмиссионного, однако они не являются столь значительными, чтобы нуждались в обсуждении.

Измерения автоэлектронной эмиссии производят либо в приборах с цилиндрической симметрией, где эмиттером является очень тонкая металлическая проволока, а анодом — окружающий ее цилиндр, либо в приборах, где эмиттер имеет форму острия с радиусом кривизны порядка 0,01—1 мкм. В последнем случае напряженность поля у поверхности катода очень слабо зависит от геометрии анода. При расчетах величины $\mathscr{E}$ острие обычно аппроксимируют в виде параболоида, гиперболоида, конуса со сферическим концом и т. п.

При напылении на поверхность металлического эмиттера моноатомного слоя другого металла характер потенциального барьера сил зеркального изображения не меняется, однако если поверхность металла покрыть пленкой неметаллического адсорбата, то форма поверхностного барьера может существенно измениться. В последнем случае автоэлектроны должны туннелировать сквозь адсорбированный атом, который представляет собой потенциальную яму

с набором собственных дискретных уровней. Это должно приводить к изменению энергетического спектра автоэлектронной эмиссии, в частности к появлению в нем резонансных пиков, соответствующих увеличению вероятности выхода тех электронов металлической подложки, энергии которых совпадают с энергиями свободных уровней в атомной потенциальной яме. Например, при адсорбции Cs на W был получен спектр автоэлектронов с полушириной 0,05 эВ.

Так как реальные острийные эмиттеры по своей форме отличаются от перечисленных идеализированных моделей, это неизбежно вызывает погрешность $\Delta\mathscr{E}/\mathscr{E}$ в расчетной напряженности поля. Обычно отношение $\Delta\mathscr{E}/\mathscr{E}$ может достигать 10—30%. Кроме того, следует учитывать, что реальная поверхность эмиттера может иметь микровыступы с повышенной напряженностью поля. При использовании монокристаллических эмиттеров локальные значения напряженности поля зависят от огранки монокристалла.

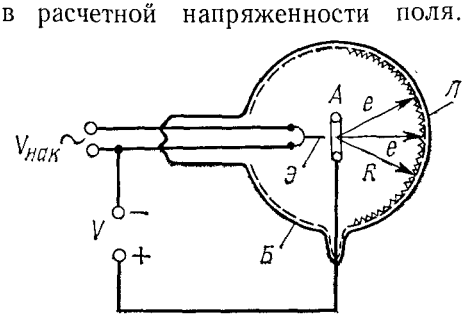


Рис. 10.6

Поместив острийный эмиттер $Э$ и близлежащий к нему кольцевой анод A в центре стеклянного баллона $Б$, на внутреннюю проводящую поверхность которого нанесен слой люминофора $Л$, можно наблюдать на люминесцирующем экране картины распределения автоэмиссионного тока по поверхности острия, обусловленные разной работой выхода граней монокристалла $e\varphi_{(hkl)}$, а также различием в локальных напряженностях электрического поля у поверхности разных граней (рис. 10.6). Увеличение такого *электронного проектора*, идея создания которого принадлежит Э. Мюллеру, определяется отношением R/r, где R—расстояние между эмиттером и экраном, а r—радиус острия. Например, при $r=0{,}1$ мкм и $R=10$ см увеличение достигает 10^6. В связи с этим электронные проекторы используют для излучения явлений, происходящих при адсорбции на поверхности эмиттера пленок различных веществ. Разрешающая способность такого прибора, будучи еще недостаточной для наблюдения отдельных атомов, позволяет видеть на экране удаленные друг от друга атомные комплексы с поперечными размерами $\sim$100 нм, а также измерять токи автоэлектронной эмиссии с отдельных граней монокристаллического острия. Яркость свечения экрана в определенной точке тем больше при заданном V, чем выше эмиссионная способность элементарного участка острия, которое проектируется в данное место на экране.

В 1951 г. Э. Мюллер предложил *ионный проектор*, который имеет разрешающую способность порядка нескольких ангстрем и, следовательно, позволяет наблюдать отдельные атомы и молекулы на поверхности эмиттера. Работа ионного проектора основана на явлении поверхностной ионизации атомов (см § 10.11), а его более высокая по сравнению с электронным проектором разрешающая

способность определяется тем, что длина волны де Бройля $\lambda_i = h/M_i\vartheta_i$ для ионов намного меньше, чем для электронов, движущихся с той же скоростью.

Металлические автокатоды применяют в ряде электровакуумных приборов (катоды в электронных пушках, «стартовые» катоды в СВЧ-приборах и т. п.).

Преимуществами таких катодов являются: 1) отсутствие накала, а следовательно, безынерционность; 2) очень высокие плотности тока; 3) малые размеры катода, позволяющие создавать практически точечные источники электронов; 4) малый разброс по энергиям; 5) высокая крутизна вольт-амперной характеристики. Основной недостаток — нестабильность тока автоэлектронной эмиссии, обусловленная адсорбцией остаточных газов в недостаточно хороших вакуумных условиях и катодным распылением вещества эмиттера. Эти факторы вызывают, с одной стороны, изменение работы выхода катода, а с другой — изменение его микрорельефа. Кроме того, в сильных полях и при достаточно высокой для данного материала катода температуре наблюдается заметная миграция атомов самого вещества по поверхности катода, приводящая к перестройке его микрогеометрии, что изменяет напряженность поля у поверхности эмиттера. Переход к сверхвысокому вакууму, использование материалов, более устойчивых к ионной бомбардировке, уменьшение потока ионов на катод с помощью специальных электронно-оптических устройств — все это позволяет добиваться достаточно стабильной работы автоэмиссионного катода.

Из выражения (10.2) можно получить формулу для предельной плотности тока j_{Am} автоэлектронной эмиссии из металла. Положив прозрачность барьера $D = 1$ и подставив в (10.2) функцию Ферми f_F при $p_x = p_y = p_z = p_F$, получим

$$j_{Am} = \frac{\pi e m_e E_F^2}{h^3} \approx 4{,}3 \cdot 10^9 E_F^2, \qquad (10.16)$$

где j_{Am} — предельная плотность автоэмиссионного тока, А/см^2; $E_F = p_F^2/2m_e$ — энергия электрона на уровне Ферми, эВ.

Так как энергия E_F порядка нескольких электрон-вольт, то предельная плотность автоэмиссионного тока может быть более 10^{10} А/см^2. Такая высокая плотность тока в принципе возможна в связи с тем, что концентрация электронов в зоне проводимости металла составляет $10^{22} — 10^{23}$ см^3. Основной причиной, ограничивающей предельную плотность тока автоэлектронной эмиссии, является тепловое разрушение эмиттера собственным током. Величина j_{Am} на практике зависит от длительности отбора эмиссионного тока (длительности импульса анодного напряжения) и лежит в пределах $10^7 — 10^9$ А/см^2.

Автоэлектронная эмиссия из полупроводников. В отличие от металла полупроводник представляет собой автокатод с существенно ограниченной концентрацией электронов в зоне проводимости. Это определяет особенности автоэлектронной эмиссии из полупроводников: 1) значительно меньшие, чем в металлах предельные плотности

токов; 2) нелинейные вольт-амперные характеристики $\lg i_A = f(1/V)$; 3) более широкий по сравнению с металлами спектр эмиттированных электронов; 4) зависимость формы импульса тока от амплитуды и длительности импульса анодного напряжения при импульсном возбуждении автоэлектронной эмиссии (релаксационные эффекты); 5) термо- и фоточувствительность автоэмиссионного тока.

Внешнее электрическое поле проникает в полупроводник на расстояние, определяемое радиусом экранирования Дебая, выражение для которого в СИ имеет вид $r_D = (\varepsilon_r \varepsilon_0 kT/2e^2 n)^{1/2}$, где n — концентрация электронов, и приводит к изгибу зон. В пределах этого ра-

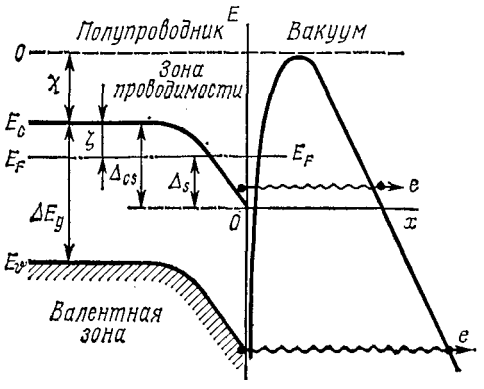


Рис. 10.7

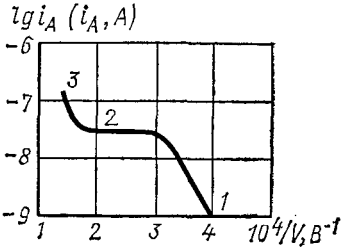


Рис. 10.8

диуса за счет изгиба зон возрастает концентрация электронов в зоне проводимости и на донорных уровнях. Это в свою очередь обусловливает возникновение приповерхностного слоя электронного объемного заряда, «перехватывающего» силовые линии внешнего поля. Электронный газ в зоне проводимости у поверхности полупроводника в случае сильного поля может стать вырожденным (см. § 5.3 и 8.5), если в результате изгиба зон дно зоны проводимости окажется ниже уровня Ферми (рис. 10.7). Процесс туннелирования электронов из слоя объемного заряда сквозь потенциальный барьер в вакуум ничем не отличается от процесса автоэлектронной эмиссии из металлов. Однако в отличие от металлов участвовать в эмиссии могут также электроны валентной зоны. Другим отличием является возможность «насыщения» эмиссионного тока с ростом напряжения. Это происходит в том случае, когда скорость поступления электронов из объема образца к поверхности оказывается достаточной лишь для компенсации электронов, «просачившихся» из приповерхностного слоя объемного заряда в вакуум. Очевидно, при этом на вольт-амперной характеристике появится «плато» (рис. 10.8), т. е. дальнейший рост анодного напряжения не будет вызывать увеличение автоэмиссионного тока до тех пор, пока не «включится» новый источник электронов. Таким дополнительным источником электронов, поступающих из объема в приповерхностную область, может стать *ударная ионизация* электронов валентной зоны и *автоионизация* электронов на донорных уровнях. Эти эффекты

сильного поля ответственны за участок быстрого роста автоэмиссионного тока, предшествующий тепловому разрушению катода.

Экспериментально полученные в.а.х. для полупроводников p-типа и высокоомных образцов n-типа действительно являются нелинейными. Они имеют в координатах $\lg i_A = f(1/V)$ три характерных участка: *1* — линейный, хорошо описываемый формулой Фаулера — Нордгейма; *2* — участок насыщения; *3* — область резкого возрастания тока, связанную с размножением электронов в объеме эмиттера.

Теория автоэлектронной эмиссии Фаулера — Нордгейма является по существу *«приближением нулевого тока»*. Это означает, что эмиссионный ток представляет собой лишь малую долю полного потока электронов, падающих на потенциальный барьер. Для металлов это приближение справедливо вплоть до области очень сильных полей. В полупроводниках разность между дрейфовым потоком электронов к поверхности и диффузионным потоком от поверхности может оказаться сравнимой с потоком автоэлектронов в вакуум.

Ограниченность скорости поступления электронов из объема к поверхности является основной причиной появления области насыщения на в.а.х. тока автоэлектронной эмиссии из полупроводников указанных двух типов. При этом одновременно наблюдаются несколько связанных между собой процессов: 1) уменьшается концентрация электронов в приповерхностном слое; 2) внешнее поле глубже проникает в эмиттер; 3) возрастает падение напряжения на объемном сопротивлении полупроводника; 4) изменяются геометрия и величина напряженности поля у поверхности эмиттера. Возрастание падения напряжения на образце приводит в свою очередь к увеличению средней энергии электронов, т. е. к разогреву электронного газа. Если электронное сродство кристалла (см. § 9.6) невелико ($\chi \leqslant 0{,}5$ эВ), то при появлении «горячих» электронов прозрачность потенциального барьера может достигнуть предельного значения и автоэмиссионный ток не будет возрастать до тех пор, пока за счет ударной ионизации не начнется процесс интенсивного размножения электронов. Для образцов с большим электронным сродством ($\chi \geqslant 3 \div 4$ эВ) и малой шириной запрещенной зоны ($\Delta E_g \leqslant 1$ эВ) разогрев электронного газа внутренним полем не может привести к заметной «надбарьерной» эмиссии, так как функция распределения электронов по энергиям из-за процесса ударной ионизации «горячими» электронами валентной зоны не может иметь «хвоста» в области энергий $E > \Delta E_g$.

Повышение концентрации электронов в объеме высокоомного полупроводника, например, за счет его облучения светом вызывает рост автоэмиссионного тока. При этом добавка к току в области «плато» на в.а.х. (рис. 10.9, *а*) пропорциональна освещенности I_0 (I_0 возрастает от кривой *1* к кривой *5*). Спектральная же зависимость автоэмиссионного тока $i_A(\nu)$ практически совпадает со спектральной кривой фотопроводимости (см. § 9.7). Автоэлектронная эмиссия из полупроводника, облучаемого светом, соответствует комбинированному виду эмиссии — *фотоавтоэлектронной эмиссии*.

Повышение температуры катода обычно приводит к возрастанию

эмиссии за счет повышения концентрации электронов в зоне проводимости (рис. 10.9, *б*). Лишь для низкоомных образцов (например, кремния для *n*-типа), когда имеется сильное вырождение электронного газа, температурная зависимость автоэмиссионного тока либо вовсе отсутствует, либо вызывается изменением эффективной работы выхода из полупроводника. В подобных случаях освещение образцов не изменяет ни величину автоэмиссионного тока, ни характер в.а.х. Как известно из § 8.5, вырождение наступает, когда уровень Ферми попадает внутрь зоны проводимости. Энергетический зазор Δ_s (рис. 10.7) между дном зоны проводимости и уровнем Ферми характеризует степень вырождения электронного газа в приповерхностном слое полупроводникового эмиттера.

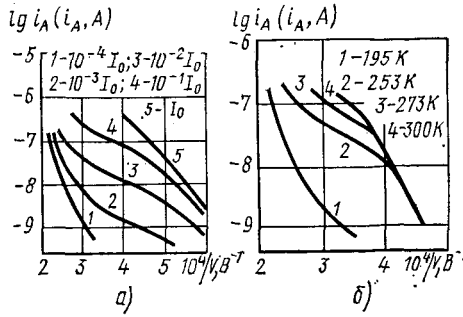


Рис. 10.9

Решая уравнение Пуассона с учетом заданных граничных условий, можно определить величину Δ_{cs}, характеризующую изгиб зон: $\Delta_{cs} = \Delta_s + \zeta$. Плотность автоэмиссионного тока на линейном участке в. а. х. находят, как и для металла, из выражения (2.4) подстановкой в него функции Ферми $f_F(E)$ с учетом найденного значения Δ_{cs} (рис. 10.7). В общем случае функция распределения с учетом изгиба зон имеет вид

$$f_F(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E+\zeta+\Delta_{cs}}{kT}\right)\right]^{-1}, \qquad (10.17)$$

где E — энергия электрона, отсчитываемая от дна зоны проводимости; ζ — энергетическое расстояние от уровня Ферми до дна зоны проводимости в объеме полупроводника ($\zeta > 0$); уровень Ферми считается при изгибе зон неизменным вплоть до поверхности полупроводника.

В отсутствие вырождения (случай слабого проникновения поля) выражение для плотности тока автоэлектронной эмиссии из полупроводника имеет вид

$$j_A = en_\infty \exp\left(\frac{\Delta_{cs}}{kT}\right)\left(\frac{kT}{2\pi m_e}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{1/2}\chi^{3/2}}{3he\mathcal{E}} \times \Theta\left[\left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 1}\right)^{1/2} \frac{e^{3/2}\mathcal{E}^{1/2}}{\chi}\right]\right\}, \qquad (10.18)$$

где n_∞ — концентрация электронов в объеме; Δ_{cs} — энергетический зазор между положением дна зоны проводимости в объеме и на поверхности; ε_r — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника.

В эту формулу входит масса свободного электрона m_e, хотя при более строгом подходе необходимо учитывать сложную структуру

зон и оперировать эффективной массой. Однако поправки, связанные с этой неточностью, обычно невелики. Из выражения (10.18) видно, что функция Нордгейма $\theta(\mathscr{E})$ под знаком экспоненты отличается от аналогичной функции для металлов множителем, зависящим от диэлектрической проницаемости эмиттера ε_r. Работа выхода $e\varphi$ в случае полупроводникового эмиттера заменена электронным сродством χ. Множитель $n_\infty \exp(\Delta_{cs}/kT)$ представляет собой формулу Больцмана для концентрации электронов n в приповерхностном слое. Очевидно, такое определение допустимо лишь тогда, когда отбор автоэмиссионного тока практически не влияет на термодинамически равновесное распределение электронов по энергиям в этом слое («приближение нулевого тока»).

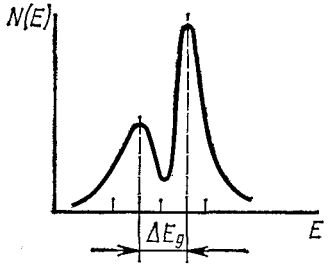


Рис. 10.10

Теоретическая формула для плотности тока автоэлектронной эмиссии из полупроводника при наличии вырождения очень громоздка, поэтому приводить ее здесь не будем.

Изучение энергетического распределения автоэлектронов, эмиттированных полупроводниками, показывает, что источником автоэлектронной эмиссии может быть не только зона проводимости, но и валентная зона. Если условия для эмиссии из обеих зон примерно одинаковы, то спектр автоэлектронов должен состоять из двух пиков, расстояние между которыми равно ширине запрещенной зоны ΔE_g. В опытах для кремния n-типа действительно были получены «двугорбые» спектры с расстоянием между максимумами $\Delta E_g = 1{,}1$ эВ (рис. 10.10). В случае кремния p-типа, когда автоэлектронная эмиссия идет лишь из валентной зоны, кривая энергетического распределения автоэлектронов имеет только один максимум, ширина которого, как и следует из теории, возрастает с повышением анодного напряжения. При эмиссии электронов из зоны проводимости уширение спектра с ростом напряженности поля $\mathscr{E}$ связано с эмиссией «горячих» электронов (см. § 10.4). Полуширина спектра возрастает также при повышении температуры, поскольку рост температуры приводит к большей вероятности заселения электронами энергетических состояний, лежащих выше дна зоны проводимости (отсутствие вырождения) или выше уровня Ферми (наличие вырождения). Уширение энергетических спектров автоэлектронов наблюдается лишь при отступлении в. а. х. от линейного хода, причем существует четкая корреляция между увеличением полуширины спектра и ростом падения напряжения на эмиттере. При ширине спектра ΔE, превышающей ширину запрещенной зоны, наблюдается резкое возрастание автоэмиссионного тока (область *3* на в. а. х. рис. 10.8), связанное с ударной ионизацией. В ряде случаев (например, для германия) в спектре автоэлектронов наблюдались дополнительные пики, которые были интерпретированы как автоэлектронная эмиссия из поверхностных состояний.

Сам процесс туннелирования электронов является практически безынерционным, однако установление диффузионно-дрейфового равновесия при протекании автоэмиссионного тока в полупроводнике характеризуется конечными временами релаксации. Поэтому в полупроводниковых автокатодах имеются переходные процессы при импульсной подаче анодного напряжения в областях *2* и *3* в. а. х., рис. 10.8. В области *1* автоэмиссионный ток не зависит от времени. В области *2* ток спадает, а в области *3* в течение импульса он возрастает при неизменном анодном напряжении. Такой характер поведения автоэмиссионного тока объясняется процессами заполнения и опустошения центров захвата электронов в приповерхностном объемном заряде, а также поверхностных состояний. Постепенное опустошение этих центров вызывает спад тока, а в момент включения поля высвобождение электронов из центров увеличивает автоэмиссионный ток. Рост тока в области *3* в. а. х. связан с процессом размножения электронов в сильном внутреннем поле. Остаточные (гистерезисные) эффекты при выключении и повторном включении поля или освещении эмиттера связаны с инерционностью перестройки области объемного заряда вследствие того, что требуется конечное время для заполнения электронных ловушек. Времена релаксации тока зависят от концентрации ловушек в образце, его температуры и напряжения на эмиттере. Для высокоомных образцов Ge и Si в зависимости от концентрации ловушек времена релаксации составляют от $\tau \leqslant 10^{-5}$ с до $\tau \approx 10^{-3}$ с.

Практическое значение полупроводниковых автокатодов состоит в том, что в режиме электронного «истощения» (область *2* на в. а. х.) можно получить стационарную автоэлектронную эмиссию при не очень хороших вакуумных условиях ($p \sim 10^{-4}$ Па) в течение больших интервалов времени (до сотен часов). Например, для кремния *n*-типа была получена стационарная плотность автоэмиссионного тока до 10^4 А/см^2.

§ 10.3. ВЗРЫВНАЯ ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Специфическим видом туннелирования электронов из металлов и полупроводников в вакуум является *взрывная эмиссия* электронов. Этот вид эмиссии впервые был обнаружен при исследовании вакуумного пробоя в наносекундном диапазоне длительностей импульсов высокого напряжения, а также в экспериментах по автоэлектронной эмиссии при предельно высоких плотностях тока в микросекундном диапазоне (Г. А. Месяц, Г. Н. Фурсей и другие, 1971). Было обнаружено, что в определенный момент $t_з$ происходит разрушение автоэлектронного острийного эмиттера собственным автоэмиссионным током, сопровождающееся резким (на 2—3 порядка) возрастанием тока через вакуумный промежуток (рис. 10.11).

Интервал времени $t_з$ между подачей импульса напряжения (применялись импульсы с фронтами порядка 1 нс) и взрывом острия зависит от плотности автоэмиссионного тока j_A и напряженности

электрического поля $\mathscr{E}$ (рис. 10.12). С возрастанием напряженности $\mathscr{E}$ время задержки $t_з$ в появлении тока взрывной эмиссии резко падает, причем произведение $j_A^2 t_з$ остается приблизительно постоянной величиной, равной $\sim 4 \cdot 10^9$ (А^2·с)/см^4. Как видно из рис. 10.11, временна́я зависимость изменения электронного тока при взрыве острия состоит из нескольких этапов: *1* — медленное возрастание тока; *2* — быстрое возрастание тока; *3* — квазистационарное состояние; *4* — переход к вакуумной дуге — резкое увеличение проводимости промежутка катод — анод. Ток взрывной эмиссии $i_{вэ}$ в квазистационарной области *3* сильно (по некоторым данным экспоненциально) зависит от плотности взрывающего автоэмиссионного тока j_A. Действительно, чем больше j_A, тем больше может взорваться микровыступов и тем большую интенсивность будут иметь взрывы.

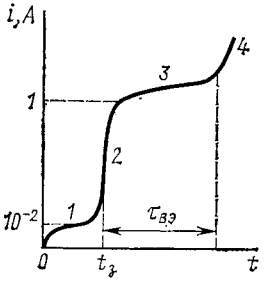


Рис. 10.11

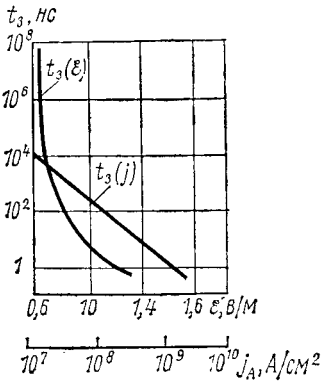


Рис. 10.12

Механизм взрывной эмиссии состоит в следующем: взрыв острийного эмиттера (или микровыступов на плоском катоде вакуумного промежутка) сопровождается возникновением у поверхности катода плотного плазменного сгустка, который вследствие быстрого разделения в нем зарядов создает у поверхности катода большой положительный объемный заряд, являющийся в свою очередь источником дополнительного поля. Таким образом, возрастание тока на участке *2* (при $t > t_з$) связано с автоэлектронной эмиссией в поле объемного заряда. Предельная длительность импульса тока взрывной эмиссии $\tau_{вэ}$ определяется скоростью разлета плазмы $v_{пл}$ и расстоянием d между катодом и анодом: $\tau_{вэ} \approx d/v_{пл}$. При $v_{пл} \approx (2 \div 3)\, 10^4$ м·с$^{-1}$ и d порядка десятых долей сантиметра величина $\tau_{вэ}$ соответствует десятым долям микросекунды.

В ряде опытов при помощи сверхскоростных осциллографов и электронно-оптической аппаратуры с временны́м разрешением до 10^{-12} удалось установить, что момент $t_з$ возрастания тока на участке *2* совпадает с появлением у поверхности катода светящихся плазменных сгустков («катодных факелов»), расширяющихся со скоростью $\sim 2 \cdot 10^4$ м/с, которая слабо зависит от анодного напряжения. Прежде чем «катодный факел» достигнет анода, ему навстречу начинает двигаться «анодный факел», возникающий за счет бомбардировки анода мощным потоком быстрых электронов.

эмиссия), либо за счет объемного заряда положительных ионов из слоя плазмы, обволакивающей поверхность катода (взрывная эмиссия). Еще одним способом создания сильного поля является использование тонких диэлектрических слоев, нанесенных на металлическую подложку. Заряжая поверхность диэлектрика до положительного потенциала в несколько десятков или сотен вольт, можно при малой толщине слоя ($L \leqslant 1$ мкм) получить у поверхности металлической подложки напряженности поля $\mathscr{E}$, достигающие $10^8 \div 10^9$ В/м. Положительный заряд на свободную поверхность диэлектрика может быть нанесен, например, за счет вторичной электронной эмиссии при коэффициенте $\sigma > 1$ (см. § 10.8), с помощью ионного пучка (высаживанием на поверхность ионов), либо за счет фотоэлектронной эмиссии (см. § 10.7). Сильное поле можно создать также в системе типа «сэндвич», нанося на поверхность диэлектрика металлическую сетку (система МДС) или напыляя тонкий прозрачный для электронов слой металла (система МДМ). В системе полупроводник—металл, известной как поверхностно-барьерный диод или диод Шоттки, можно получить эмиссию электронов в вакуум, если уменьшить работу выхода из металла до величины, меньшей высоты контактного барьера. В этом случае «горячие» электроны, прошедшие через барьер, смогут покинуть эмиттер, если толщина металлического слоя меньше длины их свободного пробега. Возможна также эмиссия за счет квантовомеханического туннелирования электронов из полупроводника в металл сквозь контактный барьер.

Рассмотрим вначале эмиссию электронов из тонкой положительно заряженной пленки диэлектрика, нанесенной на металлическую подложку. Как указывалось, зарядить пленку можно, например, с помощью электронной бомбардировки при коэффициенте вторичной электронной эмиссии $\sigma > 1$. Преимущественный уход из приповерхностного слоя мишени электронов приводит к накоплению в нем положительного заряда. Впервые эмиссию электронов из диэлектрической пленки (покрытый пленкой Cs_2O слой Al_2O_3 на алюминиевой подложке) наблюдал Л. Молтер (1936). В связи с этим этот вид эмиссии называют *молтеровской эмиссией* или *эффектом Молтера*. Позднее оказалось, что ее можно наблюдать и на многих других диэлектрических слоях (B_2O_3, KCl, MgO, слюда, кварц и т. д.), нанесенных различными способами на поверхности металла (Ni, Al, Ta, Cr, Cu и др.). Толщина L диэлектрических слоев обычно лежит в пределах $10^{-7} - 10^{-5}$ м. Потенциал V поверхности составляет при этом $10 - 100$ В.

Положительный поверхностный заряд вместе со своим электрическим изображением в металлической подложке создает в слое диэлектрика электрическое поле, среднее значение напряженности которого $\langle \mathscr{E} \rangle = V/L \approx 10^7 \div 10^8$ В/м (кривая *1* на рис. 10.15). Поля такой напряженности недостаточно для того, чтобы вызвать автоэлектронную эмиссию из металла в диэлектрик. Однако при этом уже возможна автоионизация (или электростатическая ионизация) донорных примесей (стрелка *1* на рис. 10.16), приводящая к появлению положительного объемного заряда. Скопление таких приме-

сей, а следовательно, объемного заряда ионизованных примесей в пограничной с металлом области диэлектрика может привести к перераспределению поля в слое диэлектрика (кривая *2* на рис. 10.15). При этом в приконтактной области *OA* (слой толщиной $L_0 \approx 0{,}1$ мкм) будет падать бо́льшая часть приложенного напряжения, напряженность поля достигнет величины $\mathscr{E} \approx 5 \cdot 10^9$ В/м, т. е. возникнут условия, необходимые для туннелирования электронов из металла в диэлектрик (стрелка *2* на рис. 10.16). Указанная напряженность

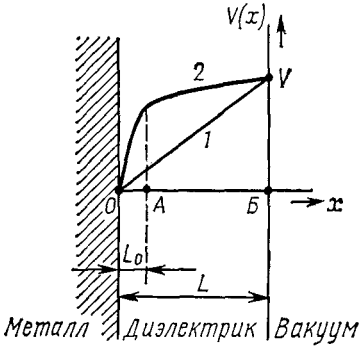


Рис. 10.15

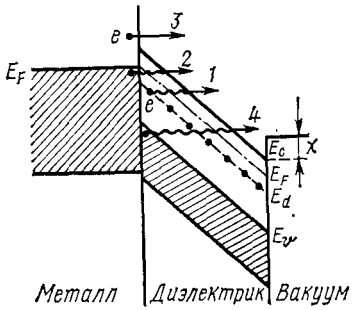


Рис. 10.16

поля превышает пробивные значения для большинства диэлектриков, однако известно, что при $L < 10^{-7}$ м пробивные значения напряженности поля резко возрастают *(эффект упрочнения)*, т. е. очень тонкие слои выдерживают «сверхпробивные» поля *). Перераспределение поля в диэлектрике, обусловленное возникновением объемного заряда, требует определенного времени формирования этого заряда. Вероятно, с этим связана инерционность установления тока молтеровской эмиссии.

Возникновение автоэмиссионного тока сквозь диэлектрик приводит к ускорению электронов в слое, т. е. к появлению электронов с энергией, достаточной для ударной ионизации валентной зоны. Это также вызывает увеличение объемного заряда. Кроме того, следует учитывать, что поверхность металла, на которую наносится слой диэлектрика, не является идеально гладкой. Имеющиеся на ней бугорки, выступы типа микроострий усиливают локальную напряженность поля в $h_в/r$ раз, где $h_в$ — высота выступа; r — радиус закругления его кончика. Для плоской шероховатой поверхности металла имеется статистическое распределение микровыступов по величинам $h_в/r$.

Измерение спектров электронов при молтеровской эмиссии показывает, что они содержат группы электронов, вышедших за счет туннельного эффекта из металла и ускоренных полной разностью

*) Этот эффект связан с тем, что при малых толщинах L электроны не могут набрать в поле энергию $e\mathscr{E}L$, необходимую для начала процесса ударной ионизации.

потенциалов V в слое диэлектрика. Очевидно, эти электроны проходят слой диэлектрика без столкновений и не захватываются положительным поверхностным зарядом, сохраняя поверхность положительно заряженной. Другую группу составляют медленные электроны, которые могут захватываться на поверхности. Они возникают за счет рассеяния быстрых электронов в объеме слоя. Быстрые электроны могут также создать в пограничной области диэлектрик — вакуум истинно вторичные электроны. Если наступает равновесие между числом медленных электронов, захватываемых поверхностным положительным зарядом, и числом истинно вторичных электронов, покидающих поверхность, то поверхностный заряд автоматически поддерживается проходящим эмиссионным током. В этих случаях молтеровская эмиссия длительно существует даже после выключения пучка первичных электронов, производящего зарядку пленки за счет вторичной электронной эмиссии. При повышении температуры эмиттера кроме автоэлектронной эмиссии возможны термоэлектронная эмиссия из металла в диэлектрик (стрелка *3* на рис. 10.16), а в достаточно сильных полях также туннельные переходы из валентной зоны диэлектрика в зону проводимости (стрелка *4* на рис. 10.16).

До сих пор слой диэлектрика считался сплошным. Реальные диэлектрические слои, полученные напылением, могут иметь пористую структуру. Рыхлые слои с большим объемом пор (до 90% и более от полного объема) можно получить, например, осаждением «хлопьев» MgO на подложку при сжигании Mg в атмосфере или напылением щелочно-галоидных пленок (KCl, NaCl, CsI и др.) в атмосфере инертного газа (например, Ar) при давлении ~ 100 Па.

В пористом диэлектрике возможен процесс лавинообразного нарастания тока за счет вторично-эмиссионного размножения электронов в порах. Двигаясь в порах, электрон может быть ускорен полем, существующим в пленке, до энергии, достаточной для выбивания в среднем более одного вторичного электрона ($\sigma > 1$). Эти электроны в свою очередь ускоряются полем и создают «третичные» электроны и т. д. Возникающий на стенках положительный заряд нейтрализуется уходом дырок через толщу диэлектрика к подложке. Рекомбинация дырок и электронов вызывает свечение, сопровождающее электростатическую эмиссию электронов из пористых диэлектриков. Фотоны рекомбинационного излучения, попадая на подложку, могут вызывать фотоэффект, т. е. создавать «зародышевые» электроны, необходимые для развития новых лавин в слое. При определенных соотношениях между квантовым выходом фотоэффекта Y, вероятностью рекомбинационного излучения фотона w_p и средним числом $\langle\delta\rangle$ электронно-дырочных пар, создаваемых в слое одним зародышевым электроном, может наступить режим стационарной самоподдерживающейся эмиссии. Очевидно, это происходит при условии $Yw_p\langle\delta\rangle = 1$. Изменяя напряженность поля $\mathscr{E}$ в слое, можно регулировать энергию, приобретаемую электронами при их движении в порах, а следовательно, величину $\langle\delta\rangle$. Пористые слои MgO толщиной в несколько десятков микрометров, полученные пульверизацией и подвергнутые обработке в кислороде при температуре

800 К, дают стабильную эмиссию с плотностью тока ~5 мА/см² в течение тысяч часов. Предварительная зарядка поверхности осуществляется с помощью электронной бомбардировки. На основе пористых слоев MgO были созданы ненакаливаемые катоды для электронных ламп. Пористые слои диэлектриков находят также применение в передающих телевизионных трубках типа секон. В этих приборах усиление тока рабочего пучка осуществляется за счет явления *вторично-электронной проводимости* — размножения электронов в порах при их движении от отрицательно заряженной поверхности диэлектрика к металлической подложке, являющейся в этом случае коллектором электронов (Е. Штернглас, Г. Гетце, 1962).

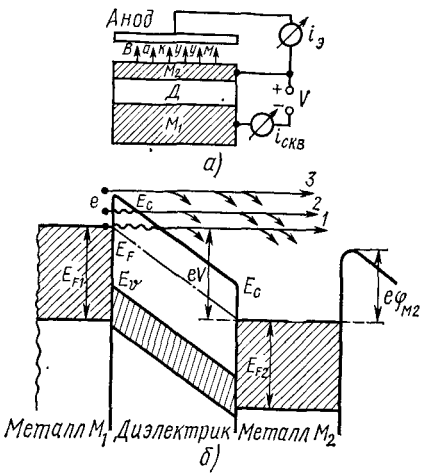


Рис. 10.17

Эмиссия электронов из структуры металл — диэлектрик — металл (МДМ). Тонкий слой диэлектрика Д ($L_д \approx 5 \div 20$ НМ), нанесенный на массивный (базовый) металлический электрод M_1 и покрытый тонкой пленкой металла M_2 ($L_м \approx 20$ нм), представляет собой структуру, которая может эмиттировать электроны при подаче небольшой разности потенциалов ($V \approx 5 \div 20$ В) между металлическими электродами (рис. 10.17, *а*). При низкой температуре сквозной ток $i_{скв}$ через МДМ-структуру возникает только за счет туннельного прохождения электронов из металла в зону проводимости диэлектрика (рис. 10.17, *б*). Если полярность поданного напряжения такова, что на тонкую пленку металла M_2 подан положительный потенциал, то из МДМ-структуры может наблюдаться эмиссия электронов в вакуум.

При указанных толщинах диэлектрика и напряжениях на слое напряженность поля у поверхности подложки может достигать 10^9 В/м, что обеспечивает возникновение автоэлектронной эмиссии. При повышении температуры структуры кроме чисто туннельной инжекции электронов в зону проводимости диэлектрика (стрелка *1* на рис. 10.17, *б*) могут происходить термоавтоэмиссионные переходы (стрелка *2*) с уровней, лежащих выше уровня Ферми, и переходы над потенциальным барьером, уменьшенным за счет эффекта Шоттки (стрелка *3*).

В слое диэлектрика электроны испытывают рассеяние на колебаниях решетки (фононах), межкристаллических границах (если пленка диэлектрика не является монокристаллом), различных ловушках, наконец, на границе раздела диэлектрик — металл. Войдя в тонкий металлический электрод M_2, электроны, разогретые полем в диэлектрике, испытывают рассеяние на фононах и электронах

проводимости. Если энергия E «горячих» электронов не превышает 2 эВ, то основную роль играют столкновения с фононами (*длина свободного пробега* $L_ф$ по отношению к фононному рассеянию порядка 10 нм). В этом случае прохождение через пленку M_2 носит характер диффузии. При $E \geqslant 2$ эВ существенную роль играют межэлектронные внутризонные взаимодействия. Средняя длина свободного пробега при этом резко уменьшается. Любое взаимодействие «горячего» электрона с электроном зоны проводимости приводит к такой потере энергии, что электрон уже не может преодолеть работу выхода $e\varphi_{M_2}$ из металлической пленки. Те из «горячих» электронов, которым удается выйти в вакуум, проходят пленку без столкновений («баллистическое прохождение»). При еще более высоких энергиях «горячих» электронов ($E \geqslant 10$ эВ) возможным механизмом рассеяния в металлическом электроде может быть возбуждение плазменных колебаний электронного газа.

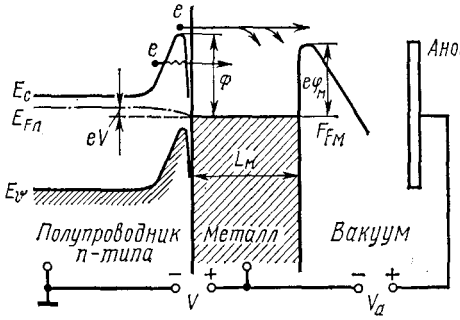


Рис. 10.18

В качестве эмиссионных МДМ-структур могут быть использованы такие, как Al — Al_2O_3 — Al, Al — Al_2O_3 — Au, Al — Al_2O_3 — Pt, Au — BN — Au, Cr — SiO_2 — Al, Be — BeO — Au и др. Плотность эмиссионного тока из МДП-структур $j \approx (1 \div 50)$ мА/см² при *эффективности эмиссии* *) $\gamma \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$ и экономичности около 0,1 мА/Вт. Эти значения соответствуют напряжению на «сэндвич»-катоде $V \approx 10$ В и работе выхода из верхней металлической пленки $e\varphi_{M_2} = 5$ эВ. Вольт-амперные характеристики МДМ-структур имеют обычно экспоненциальный характер. В некоторых случаях при больших напряжениях на в. а. х. появляются области насыщения тока, а в области малых токов наблюдается линейная зависимость туннельного тока от напряжения на слое. Плотность туннельного (сквозного) тока для очень тонких диэлектрических пленок может достигать 10 А/см², причем зависимости сквозного тока от обратного напряжения имеют вид кривых Фаулера — Нордгейма, что подтверждает автоэмиссионный характер этого тока. Распределение электронов по энергиям имеет максимум при энергии 0,5—0,8 эВ и полуширину (1 — 1,5) эВ.

Эмиссия электронов из структуры полупроводник — металл. Энергетическая диаграмма контакта полупроводник — металл была приведена на рис. 9.26, *б*. На рис. 10.18 показана схема включения эмиттера на основе диода Шоттки, смещенного в прямом направлении. Если работа выхода поверхности металла $e\varphi_м$ снижена до вы-

*) Под эффективностью эмиссии катода понимают отношение эмиссионного тока $i_э$ к сквозному току $i_{скв}$ через образец.

соты контактного барьера Ф, то такая система может служить эмиттером «горячих» электронов. Разогрев электронов происходит на контактном барьере. Эмиссионный ток

$$i_э = i_{скв} \exp(-L_м/l_м), \qquad (10.19)$$

где $i_{скв}$ — сквозной ток (ток из полупроводника в металл); $L_м$ — толщина металлической пленки; $l_м$ — длина «поглощения» электронов в металле (путь, на котором число рассеянных электронов уменьшается в e раз).

Сквозной ток определяется не только надбарьерным, шоттковским током, но и туннелированием электронов сквозь барьер. Так как электроны, протуннелировавшие в металл, не обладают энергией, достаточной для выхода в вакуум, то туннельный ток лишь снижает эффективность рассматриваемого катода.

Снижение работы выхода из металла осуществляют напылением моноатомной пленки бария, цезия или окиси бария. Например, напыление Cs на Pt снижает работу выхода до ~1,4 эВ. Были изучены такие системы, как GaP—Ir, Cs, ZnS—Pt, Cs, GaP—Ag, Cs и др. Плотность эмиссионного тока имела порядок (10^{-2}—10^{-3}) А/см^2 при эффективности $\gamma = 10^{-6} \div 10^{-7}$. Столь малые значения эффективности объясняются сильным рассеянием «горячих» электронов в металле, а также рекомбинационной составляющей тока через шоттковский диод.

Эмиссия «горячих» электронов из диода Шоттки с электронным полупроводником наблюдается также при обратном смещении. В этом случае «горячие» электроны движутся от металла в полупроводник. Часть электронов, движущихся вблизи открытой поверхности, рассеиваясь на фононах, т. е. изменяя направление своего импульса, может выйти в вакуум. Очевидно, их энергия должна быть больше электронного сродства поверхности полупроводника. Эмиттирующим является и контакт металла с широкозонным полупроводником p-типа. При включении его в обратном направлении и создании достаточной концентрации электронов в дырочном полупроводнике, например с помощью близлежащего p-n-перехода, за счет фотовозбуждения или лавинного пробоя диода Шоттки можно получить эмиссию электронов из полупроводника сквозь металл в вакуум. Широкозонный полупроводник необходим, чтобы в области изгиба зон у контакта полупроводника с металлом возникло сильное электрическое поле, нагревающее электроны до температуры T_e, достаточной для выхода их в вакуум. С другой стороны, нужно, чтобы «горячие» электроны не могли участвовать в ударной ионизации атомов полупроводника. Это достигается при условии $\Delta E_g \geqslant (1/2 \div 2/3)\chi$.

§ 10.5. ЭМИССИЯ «ГОРЯЧИХ» ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ОДНОРОДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И p-n-ПЕРЕХОДОВ

В равновесных условиях при температуре, близкой к температуре абсолютного нуля, эмиссия электронов из твердого тела возможна лишь за счет их туннелирования сквозь потенциальный барьер.

При всех остальных видах эмиссии, кроме автоэлектронной, для выхода в вакуум необходимо, чтобы энергия электронов внутри твердого тела была больше работы выхода $e\varphi$ (в металлах) или электронного сродства χ (в полупроводниках и диэлектриках). В случае термоэлектронной эмиссии из металлов и полупроводников (см. § 10.9) это условие достигается нагреванием твердого тела до соответствующей температуры. При этом одновременно с повышением температуры кристаллической решетки T возрастает температура электронного газа T_e (в полупроводниках возрастает также концентрация электронов n в зоне проводимости). С ростом T все большее число электронов будет обладать энергией $E > e\varphi$ (или χ). Именно эти электроны из «хвоста» функции Максвелла выходят в вакуум как термоэлектроны. Процесс термоэлектронной эмиссии можно считать квазиравновесным, если отбираемые термотоки не очень велики.

Повысить температуру электронного газа T_e в полупроводнике можно и без нагревания кристаллической решетки. С помощью электрического поля можно существенно изменить функцию распределения электронов по энергиям $f(E)$ в полупроводнике, т. е. нагреть электронный газ в нем, не изменяя практически температуру решетки. Для этого требуется создать в образце достаточно сильное электрическое поле $\mathscr{E}$, воздействующее на электроны, в течение такого интервала времени, за который не успевает установиться термодинамическое равновесие между «перегретым» электронным газом и решеткой. Очевидно, «горячие» электроны с энергией $E \geqslant p_\chi^2/2m_e^*$ (m_e^* — эффективная масса электрона) могут покинуть полупроводник лишь за время, не превышающее времени их «остывания» (термолизации), которое, как известно, составляет 10^{-12}—10^{-14} с. В промежутках между включениями поля решетка должна отдавать рассеянную в ней мощность окружающей среде во избежание перегрева образца.

Нагревание электронного газа в электрическом поле есть процесс отбора электронами энергии от поля при протекании через полупроводник импульсно-модулированного тока или воздействии на него импульсов сверхвысокочастотной мощности. Электрон ускоряется, двигаясь против поля или под некоторым углом к нему, бо́льшим 90° *). Ускорение происходит на длине свободного пробега электрона. Этот пробег имеет некоторую характерную для данного полупроводника величину, зависящую от того, какого вида взаимодействия являются преобладающими. Электрон может возбуждать колебания атомов решетки (взаимодействие с акустическими или оптическими фононами), рассеиваться на примесных центрах, взаимодействовать с другими электронами. Столкновения с решеткой являются почти упругими (квазиупругими), т. е. доля энергии, передаваемой решетке, очень мала́ по сравнению с полной энергией электрона. Такие столкновения могут, однако, резко изменить

*) Положительное направление поля $\overline{\mathscr{E}}$ противоположно направлению силы $\overline{\mathscr{F}} = e\overline{\mathscr{E}}$, действующей на электрон, ввиду того, что он заряжен отрицательно.

импульс электрона $\mathbf{p}$. Этот процесс «хаотизирует» энергию, полученную от поля, т. е. повышает температуру электронного газа T_e. В электрическом поле средняя энергия электрона при максвелловском распределении по энергиям уже не равна $3/2\ \kappa T$, а функция распределения не является равновесной, в частности может носить не максвелловский характер. Понятие температуры электронного газа T_e при этом не является строгим.

В каждом конкретном случае неравновесную функцию распределения следует находить из решения кинетического уравнения Больцмана (см. § 9.1), учитывая свойства данного полупроводника. Эти свойства «закладываются» в правую часть уравнения Больцмана (так называемый интеграл столкновений) в виде закона дисперсии $E=E(\mathbf{p})$, т. е. зависимости энергии электрона в зоне проводимости от его импульса, а также с учетом механизмов рассеяния, т. е. в виде вероятностей различных столкновительных переходов (оптические и акустические фононы, одночастичные электрон-электронные взаимодействия, коллективные взаимодействия, связанные с возбуждением плазмонов, и т. д.). Сложное интегро-дифференциальное уравнение Больцмана может быть решено лишь для некоторых частных случаев. Поэтому нельзя получить общую формулу для плотности тока эмиссии «горячих» электронов, применимую для любого полупроводника.

При протекании электрического тока функция распределения по импульсам $f(\mathbf{p})$ перестает быть сферически симметричной. Обычно ее представляют в виде разложения в ряд по полиномам Лежандра $P(\cos\vartheta)$:

$$f(p)=\sum_{k=0}^{\infty} f_k(\mathscr{E})\,P_k(\cos\vartheta), \tag{10.20}$$

где ϑ — угол между вектором импульса электрона $\mathbf{p}$ и направлением поля $\overline{\mathscr{E}}$.

На практике благодаря квазиупругости электрон-фононных столкновений, которые в полупроводнике с невысокой концентрацией электронов являются, как правило, преобладающими, функция $f(\mathbf{p})$ слабо отличается от сферической, т. е. коэффициенты быстро убывают с ростом k. Ограничиваясь двумя первыми членами, можно записать

$$f(\mathbf{p})=f_0(p)+f_1(p)\cos\vartheta, \tag{10.21}$$

где $f_0(p)$, $f_1(p)\cos\vartheta$ — соответственно сферически симметричная и асимметричная части функции распределения.

Выражение (10.21) соответствует *диффузионному приближению*.

Так как средняя скорость теплового движения электронов в твердом теле намного больше их средней дрейфовой скорости, то симметричная часть функции распределения значительно больше асимметричной, т. е. $f_0(p)\gg f_1(p)$. Функция $f_0(p)$ определяет распределение электронов по энергиям, в то время как функция $f_1(p)$ — величину электрического тока через полупроводник. «Токовый» член, однако, непосредственно не связан с эмиссией электронов. Эмиссия

«горячих» электронов наблюдается не потому, что функция $f(\mathrm{p})$ содержит асимметричную часть $f_1(p)$, а потому, что при наличии тока симметричная часть функции $f_0(p)$ характеризуется более высокой температурой по сравнению с функцией распределения для равновесного состояния, когда ток отсутствует.

Поэтому в формулу для вычисления плотности тока $j_{\text{эгэ}}$ при эмиссии «горячих» электронов вместо $f(p)$ следует подставлять функцию $f_0(p)$:

$$j_{\text{эгэ}} = en(1-\langle R\rangle)\int\limits_{-\infty}^{\infty} dp_y \int\limits_{-\infty}^{\infty} dp_z \int\limits_{p_\chi}^{\infty} f_0(p)\,\frac{p_x}{m_e^*}\,dp_x, \qquad (10.22)$$

где $\langle R\rangle$—усредненный по спектру «горячих» электронов коэффициент отражения от потенциального барьера на границе полупроводник—вакуум; p_x—нормальная к поверхности составляющая импульса электрона; m_e^*—эффективная масса электрона.

Отсюда следует, что ток эмиссии «горячих» электронов не зависит от того, как направлен вектор напряженности электрического поля $\mathscr{E}$ по отношению к поверхности эмиттера. Разогрев электронов может быть осуществлен как сильным тянущим полем (как, например, при автоэлектронной эмиссии), так и полем, приложенным параллельно поверхности. В последнем случае напряженность «греющего» поля выбирают намного больше, чем тянущего.

В выражении (10.22) в качестве нижнего предела интегрирования по dp_x взято значение $p_\chi = (2m_e^*\chi)^{1/2}$, так как выйти в вакуум могут лишь те из «горячих» электронов, энергия которых, связанная с нормальной к поверхности составляющей импульса, равна или превышает электронное сродство χ. Хотя верхний предел в этом интеграле обозначен $+\infty$, практически функция $f_0(p)$ близка к нулю при $p > (2m_e^*\Delta E_g)^{1/2}$ в связи с тем, что при энергиях «горячих» электронов $E \geqslant \Delta E_g$ процесс ударной ионизации электронов валентной зоны резко обрезает «хвост» функции распределения. При этом часть кинетической энергии «горячего» электрона передается дырке из-за конечной величины отношения эффективной массы электрона $m_e^* \equiv m_n^*$ к эффективной массе дырки m_p^*. Поэтому пороговая энергия ударной ионизации несколько больше ширины запрещенной зоны:

$$E_i \approx \Delta E_g/[1-(m_n^*/m_p^*)]. \qquad (10.23)$$

Например, при $m_n^*/m_p^* = 1/3$ энергия $E_i = (3/2)\,\Delta E_g$. Это значение E_i является достаточно типичным. Эмиссия «горячих» электронов возможна, если

$$E_i \approx (3/2)\,\Delta E_g \geqslant \chi. \qquad (10.24)$$

Для чистой поверхности кремния $\chi = 3{,}2$ эВ. Обработка парами цезия снижает χ до величины, меньшей 1,6 эВ. При $\Delta E_g = 1{,}1$ эВ $E_i = 1{,}65$ эВ, т. е. условие (10.24) может быть удовлетворено. В случае чистой поверхности SiC это условие также удовлетворяется ($\chi/E_i = 0{,}9$). Для CdS отношение $\chi/E_i = 0{,}5$, а для окиси бария

BaO, активированной Ba, $\chi/E_i = 0{,}12$. Эксперименты подтверждают, что при полях напряженностью $\mathscr{E} \approx 10^7$ В/м наблюдается слабая эмиссия «горячих» электронов как из монокристаллов, так и из напыленных пленок CdS. Плотность эмиссионного тока составляет $(10^{-4} \div 10^{-5})$ А/см² в предположении, что эмиссия идет со всей поверхности. Эффективность $\gamma = 10^{-3}$. Ненакаливаемый катод из BaO при $\mathscr{E} = (6 \div 8)\,10^7$ В/м дает намного порядков бо́льшие плотности тока — $(3 \div 4)$ А/см² при эффективности $\gamma = (10 \div 50)\%$. Зависимость $i_{\text{эгэ}}(V)$ имеет обычно экспоненциальный характер при $V \leqslant (15 \div 50)$ В, а затем переходит к насыщению. Оптимальная толщина пленки BaO равна нескольким десяткам монослоев.

Строгое теоретическое рассмотрение эмиссии «горячих» электронов из полупроводников является весьма сложной задачей. Простейшую оценку энергии «горячих» электронов (или их температуры T_e) можно получить из уравнения баланса мощностей: мощность, получаемая электронами от поля при протекании тока j_0 через образец $W_{\mathscr{E}} = j_0\mathscr{E}$ (джоулева мощность), должна быть равна мощности W_L, отдаваемой электронами кристаллической решетке. Величина W_L зависит от конкретных механизмов рассеяния энергии. Для оценки энергии в случае слабого разогрева электронов без конкретизации вида потерь запишем

$$W_L = \varkappa n \delta_c \nu_{\text{эфф}} k (T_e - T), \tag{10.25}$$

где $\varkappa$ — численный коэффициент, по порядку величины близкий к единице; n — концентрация электронов; δ_c — доля энергии, передаваемой при одном столкновении; $\nu_{\text{эфф}}$ — эффективная частота столкновений; T_e и T — соответственно температура электронного газа и решетки.

Из уравнения баланса мощностей следует

$$W_{\mathscr{E}}/n = \varkappa \delta_c \nu_{\text{эфф}} k (T_e - T). \tag{10.26}$$

Видно, что при данной вводимой мощности, приходящейся на один электрон, температура электронов T_e тем выше, чем меньше частота столкновений $\nu_{\text{эфф}}$. Следовательно, T_e возрастает с ростом подвижности электронов μ_e. Поэтому эмиссию «горячих» электронов легче наблюдать в полупроводниках с высокими значениями μ_e, например в Ge, Si, InSb, Te (см. рис. 9.15). Из (10.26) видно также, что с ростом концентрации электронов n их разогрев до некоторой заданной температуры требует увеличения вводимой мощности $W_{\mathscr{E}}$. В металлах из-за высоких значений n $(10^{22} — 10^{23}$ см$^{-3})$ нельзя нагреть электронный газ до необходимой для эмиссии «горячих» электронов температуры T_e, не расплавив решетку.

Для атомного полупроводника при сильном межэлектронном взаимодействии и учете рассеяния электронов на акустических фононах сферически симметричная часть функции распределения имеет максвелловский вид с электронной температурой

$$T_e = (T/2)\left\{1 + \left[1 + \frac{3\pi}{32}\frac{(e\mathscr{E}L_\phi)^2}{m_e v_{\text{зв}}^2 kT}\right]^{1/2}\right\}, \tag{10.27}$$

где $L_ф$ — длина свободного пробега электрона по отношению к фононному рассеянию; $v_{зв}$ — скорость звука в полупроводнике.

Из (10.27) следует квадратичная зависимость $T_e(\mathscr{E})$ при малых $\mathscr{E}$ и линейная — при больших. Зная T_e, можно записать выражение для плотности тока эмиссии «горячих» электронов:

$$j_{эгэ} = en(1-\langle R\rangle)\left(\frac{k}{2\pi m_e^*}\right)^{1/2} T_e^{1/2} \exp\left(-\frac{\chi}{kT_e}\right), \qquad (10.28)$$

которое совпадает с формулой Ричардсона — Дэшмана для термоэлектронной эмиссии (см. § 10.9) при замене температуры электронов T_e на температуру решетки T. Так и должно быть, поскольку в условиях равновесия $T_e = T$. Подсчет по формуле (10.28) показывает, что для германия n-типа ($n = 10^{16}$ см$^{-3}$) при снижении электронного сродства до $\chi \approx 1$ эВ можно получить $j_{эгэ} \approx 10^3$ А/см^2 при $\mathscr{E} = 10^7$ В/м.

Перегрев электронного газа до температур в несколько десятков тысяч градусов Кельвина (1 эВ соответствует $T_e = 11\,600$ К) наблюдался не только в опытах по изучению непосредственно эмиссии «горячих» электронов, но и при исследованиях автоэлектронной эмиссии из полупроводников (см. § 10.2), а также термоэлектронной эмиссии из оксидного катода и некоторых других полупроводниковых термокатодов (см. § 10.9).

Для создания в однородном полупроводнике сильного электрического поля ($\mathscr{E} \sim 10^5 \div 10^7$ В/м), необходимого для эмиссии «горячих» электронов, к образцу размером в несколько миллиметров с помощью металлических контактов прикладываются импульсные напряжения в десятки киловольт. При этом с боковой поверхности образца действительно можно наблюдать испускание электронов. Снижая высоту потенциального барьера путем напыления на поверхность монослоев Cs или BaO, можно заметно увеличить эмиссионный ток, который для чистой поверхности полупроводника чрезвычайно мал (как, например, в рассмотренном случае монокристаллов CdS).

Другим способом наблюдения эмиссии «горячих» электронов является помещение образца в вакуумированный участок мощного СВЧ-тракта (например, в прямоугольный или коаксиальный волновод). Надобность в металлических контактах при этом отпадает, поскольку разогрев электронного газа происходит за счет поля СВЧ-волны, проникающей в образец *). Опыты, проведенные на германии n-типа со сниженным электронным сродством и на холодном активированном оксидном катоде, показали, что СВЧ-волна напряженностью $\mathscr{E} \approx 10^5 \div 10^6$ В/м действительно может вызывать эмиссию «горячих» электронов с плотностью тока $j_{эгэ} \approx (1 \div 10)$ мА/см^2 (Д. А. Ганичев, А. Б. Мокров и другие, 1973).

---

*) Для наблюдения эмиссии «горячих» электронов на СВЧ-частотах необходимо предварительно исключить сопутствующее явление — *вторично-эмиссионный разряд*, который развивается у поверхности образца в вакуумированных мощных СВЧ-системах (см. § 2.4).

Более удобным способом создания сильного «греющего» поля в образце, не требующим мощных импульсных источников напряжения или СВЧ-генераторов, является использование p-n-переходов. Напряжение V подается на p-n-переход в запирающем направлении (рис. 10.19). «Горячими» электронами могут стать, во-первых, неосновные носители заряда в полупроводнике p-типа, дрейфующие под действием поля через p-n-переход в направлении к полупроводнику n-типа, во-вторых, электроны валентной зоны полупроводника p-типа, которые в случае тонкой p-n-области могут пройти сквозь нее за счет туннельного эффекта. Если в n-области энергия электрона $E \geqslant \chi$, то такой электрон выйдет в вакуум (рис. 10.20). Очевидно, для повышения эмиссионного тока n-область должна быть достаточно тонкой, чтобы не вызывать сильного рассеяния электронов. Для снижения электронного сродства поверхность p-n-перехода подвергают обработке в парах Cs или BaO. Если электрон, проходя через p-n-переход, набирает энергию $E = E_i > \Delta E_g$, то начинается процесс ударной ионизации. При этом в n-область вместо

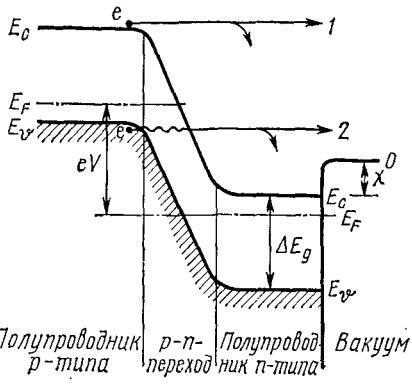


Рис. 10.19

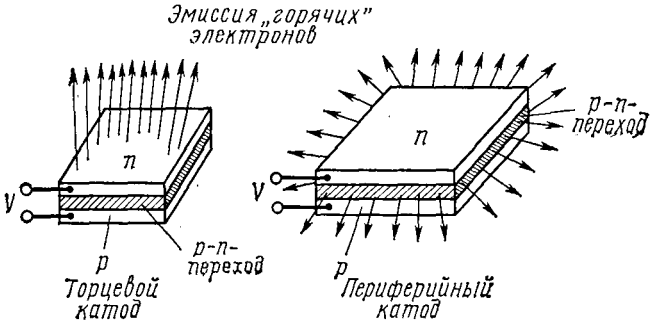


Рис. 10.20

одного «горячего» попадут два «холодных» электрона. Критерием возможности эмиссии является выражение (10.24). Типичная зависимость эмиссионного тока от напряжения для p-n-перехода на Si приведена на рис. 10.21. Плотность тока для таких эмиттеров составляет 1—100 А/см^2 при эффективности $\gamma = i_{эг э}/i_{скв} = 10^{-3} \div 10^{-4}$. Абсолютные значения максимальных токов лежат в интервале 0,1—10 мкА. При развитии процесса ударной ионизации в p-n-переходе возникают люминесцирующие участки, из которых в основном исходит эмиссия. Такие светящиеся точки обычно связывают

с возникновением *микроплазм*. Равномерное распределение эмиссии по поверхности образца наблюдается в отсутствие микроплазм.

Спектр эмиттированных «горячих» электронов близок к максвелловскому с максимальными значениями электронной температуры $T_e \approx (1 \div 7)\,10^3$ К. На рис. 10.22 приведена зависимость электрон-

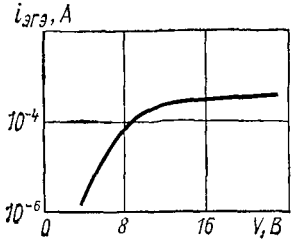


Рис. 10.21

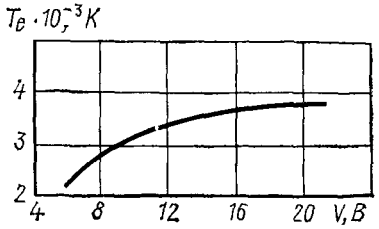


Рис. 10.22

ной температуры от напряжения для p-n-перехода на SiC. Насыщение T_e связано, вероятно, с новым процессом рассеяния энергии «горячими» электронами, например ударной ионизацией. Именно этим можно объяснить насыщение эмиссионного тока, которое обнаруживается во всех измерениях эмиссии «горячих» электронов из полупроводников со сниженным электронным сродством.

При использовании вместо p-n-перехода транзисторной структуры типа n-p-n появляется возможность управления эмиссионным током путем регулируемой напряжением V_0 инжекции электронов из эмиттерной области полупроводника n-типа в полупроводник p-типа (рис. 10.23). Во втором p-n-переходе электроны становятся «горячими» и через тонкую n-область выходят в вакуум.

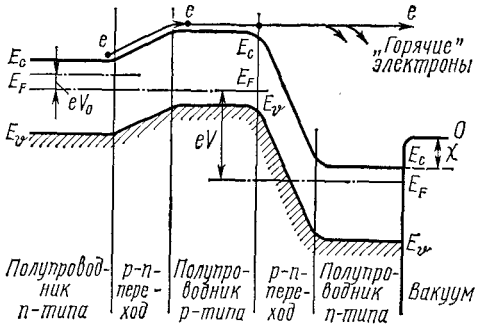


Рис. 10.23

Еще одной интересной эмиссионной системой является *инжекционный катод с отрицательным электронным сродством*. Такой катод состоит из p-n-перехода с тонкой p-областью, поверхность которой имеет отрицательное электронное сродство (рис. 10.24). Так как при этом дно зоны проводимости в объеме полупроводника p-типа оказывается выше уровня вакуума, то в эмиссии могут участвовать не только «горячие», но и термолизованные электроны. Глубина выхода таких электронов равна диффузионной длине электронов в p-области ($L_n \sim 1$ мкм), т. е. намного больше глубины выхода «горячих» электронов (порядка 5—10 нм). Регулируя напряжение смещения V_0 на p-n-переходе, поданное в пропускном направлении, можно тем самым управлять эмиссионным током.

Такой катод можно получить, например, обработкой расположенного на подложке n-типа сильно легированного кремния p-типа цезием и кислородом. Плотность тока $j_{эгэ} \sim 1$ А/см^2 при эффективности $\gamma \approx 2 \cdot 10^{-2}$. *Экономичность* таких эмиттеров $H = i_{эгэ}/W_в$ лежит в пределах $10^{-3} - 10^{-1}$ А/Вт. Эмиссионный ток $i_{эгэ}$ определяется коэффициентом ζ инжекции электронного тока в p-область, коэффициентом β рекомбинации электронов в этой области, рассеянием электронов на фононах, примесях и т. д. в области изгиба зон, где термолизованные электроны становятся «горячими», и, наконец, квантовомеханическим коэффициентом отражения $\langle R_{гр} \rangle$ медленных электронов от границы полупроводник—вакуум. Обычно $\zeta \approx 0{,}8$, $\beta \approx 0{,}1 \div 0{,}5$, $\langle R_{гр} \rangle \approx 0{,}5 \div 1$. Обозначая коэффициент прохождения электронов через слой объемного заряда (область изгиба зон) через $\langle D_{о.з} \rangle$ (обычно $\langle D_{о.з} \rangle \approx 0{,}1 \div 0{,}2$), можно записать выражение для эффективности эмиттера в виде

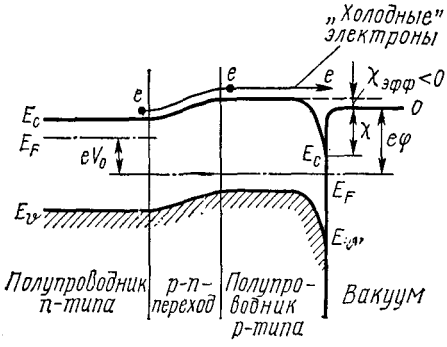


Рис. 10.24

$$\gamma = i_{эгэ}/i_{скв} = \zeta\beta \langle D_{о.з} \rangle \langle R_{гр} \rangle. \qquad (10.29)$$

Оценки показывают, что теоретические значения γ лежат в пределах $10^{-3} - 10^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментом.

Вместо инжекции электронов из p-n-перехода для создания электронов в p-области можно использовать источник света. Эмиттер такого типа называют *оптоэлектронным катодом*. Малогабаритным источником света могут служить *светодиоды*—p-n-переходы с большой вероятностью излучательной рекомбинации электронов с дырками.

§ 10.6. ЭМИССИЯ «ГОРЯЧИХ» ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

В § 10.5 было показано, что в металле невозможно нагреть электронный газ с помощью постоянного электрического поля. Нельзя этого сделать и с помощью СВЧ-поля, поскольку время термолизации электронов меньше или сравнимо с периодом СВЧ-поля ($\sim 10^{-12}$ с). Если нанести очень тонкую пленку металла на диэлектрическую подложку, то такая пленка может иметь «островковую» структуру, т. е. быть *диспергированной*. *Диспергированные металлические пленки* (ДМП) имеют особые физические свойства, отличающиеся от свойств сплошных металлических пленок. В частности, из них можно получить эмиссию «горячих» электронов (П. Г. Борзяк, О. Г. Сарбей, Р. Д. Федорович, 1965).

Исследования ДМП с помощью электронного микроскопа показывают, что такие пленки состоят из отдельных трехмерных островков, линейные размеры которых составляют несколько десятков ангстрем (2—10 нм). Расстояние между островками того же порядка (рис. 10.25, *а*). Спектр энергий электронов в отдельном островке, представляющем собой потенциальную яму, может быть либо дискретным, либо квазинепрерывным в зависимости от расстояний между соседними энергетическими уровнями (см. § 3.8). Эти расстояния определяются значениями kT и $\hbar/\tau$, где τ — время релаксации, а распределение электронов по уровням описывается функцией Ферми с некоторой температурой T_e, не обязательно совпадающей с температурой решетки T. Считается, что перенос зарядов в ДМП от островка к островку осуществляется за счет туннелирования электронов сквозь барьер металл—вакуум—металл. Возможны также переходы через барьер металл—диэлектрик—металл. Однако опыты показывают, что ток проводимости через ДМП слабо зависит от материала подложки.

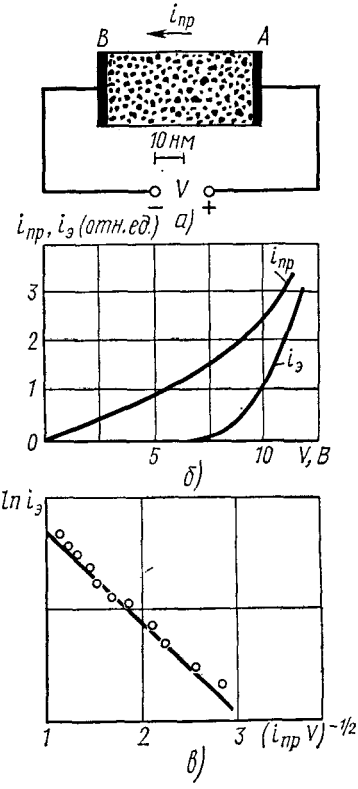


Рис. 10.25

При прохождении через пленку электрического тока проводимости $i_{пр}$ (для этого используют два металлических электрода A и B, разделенных зазором шириной в несколько микрометров) возникает эмиссия электронов в вакуум. Ток эмиссии $i_э$ создается при напряженностях поля $\mathscr{E} \geqslant 5 \times 10^5$ В/м, когда ток проводимости перестает подчиняться закону Ома (рис. 10.25, *б*). Наиболее вероятной причиной неомичности вольт-амперной характеристики тока проводимости и появления тока эмиссии $i_э$ является разогрев электронного газа в островке при протекании через пленку электрического тока. Величина эмиссионного тока $i_э$ экспоненциально зависит от работы выхода $e\varphi$. Уменьшение φ достигается напылением на поверхность ДМП, например, монослоя окиси бария. При этом ток $i_э$ возрастает на 4—5 порядков. Линейная зависимость $\ln i_э$ от $1/W_э^{1/2}$, где $W_э = i_{пр}V$ — мощность, вводимая в пленку, является подтверждением теоретических представлений о механизме разогрева электронного газа в ДМП (рис. 10.25, *в*). С другой стороны, непосредственные измерения распределения потенциала и напряженности поля по поверхности пленки с применением количественных методов

электронной микроскопии показали, что максимальная напряженность электрического поля у локального центра эмиссии не превышает 10^7 В/м. Это означает, что испускание электронов из ДМП не определяется автоэлектронной эмиссией. Одновременно с током эмиссии наблюдается свечение ДМП в видимой области спектра ($\lambda = 500 \div 780$ нм), локализованное в отдельных центрах, тех же самых, которые являются источниками эмиссии. Интенсивность свечения зависит от вводимой в пленку мощности.

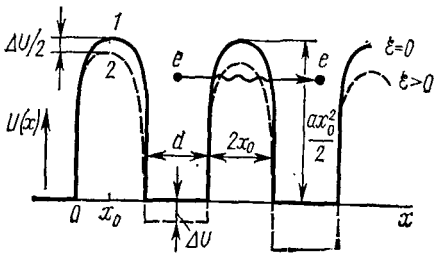


Рис. 10.26

Идеализированной моделью ДМП может служить цепочка из одинаковых островков с одинаковым расстоянием между ними. Каждый островок при этом описывается как потенциальный ящик с плоским дном (рис. 10.26), а потенциальные барьеры между островками имеют некоторую аналитически заданную форму (в простейшем случае форму параболы). Зная выражение для прозрачности $D(E)$ параболического барьера и приняв, что распределение электронов по энергиям в островке описывается функцией Ферми $f_F(E)$ с некоторой электронной температурой T_e, можно вычислить ток проводимости:

$$i_{\text{пр}} = \frac{4\pi m_e e \Delta V}{h^3} \int D(E) f_F(E)\, dE. \qquad (10.30)$$

Ход потенциальной энергии для цепочки, изображенной на рис. 10.26, можно записать в виде

$$U_0(x) = (ax_0^2/2) - (a/2)(x - x_0)^2. \qquad (10.31)$$

В электрическом поле напряженностью $\mathscr{E}$ происходит снижение высоты барьеров и сдвиг их максимумов:

$$U_{\mathscr{E}}(x) = (a/2)[x_0^2 - (x - x_0)^2] - e\mathscr{E}x = \\ = (a/2)[x_0 - (e\mathscr{E}/a)]^2 - (a/2)\{x - [x_0 - (e\mathscr{E}/a)]^2\}. \qquad (10.32)$$

При условии, что высота барьеров снижается незначительно ($x_0 \gg e\mathscr{E}/a$), выражение (10.32) можно переписать таким образом:

$$U_{\mathscr{E}}(x) = (ax_0^2/2) - e\mathscr{E}x_0 - \{x - [x_0 - (e\mathscr{E}/a)]^2\}. \qquad (10.32а)$$

Если ΔV — разность потенциалов между островками, то, как видно из формулы (10.32а), высота барьера снижается на $e\Delta V/2 = \Delta U/2 = e\mathscr{E}x_0$.

Прозрачность барьера

$$D(E) = \left\{1 + \exp\left[-\frac{E + (\Delta U/2)}{\hbar\,(a/m_e)^{1/2}}\right]\right\}^{-1}, \qquad (10.33)$$

а функция распределения

$$f_F(E)=\{\exp[E+(e\varphi/kT_e)]+1\}^{-1}. \qquad (10.34)$$

Электроны, протуннелировавшие из одного островка в другой, оказываются более «горячими», чем электроны данного островка, так как высота барьера снижается от островка к островку на $\Delta U/2$. Избыточная энергия электронов перераспределяется между электронами данного островка, а также между островками. Это вызывает рост электронной температуры T_e в пленке и обеспечивает необходимый для установления стационарного состояния отвод мощности к решетке островка. Определить T_e можно, как и в предыдущем параграфе, приравняв джоулеву мощность, получаемую электронами от поля: $W_\text{э}=i_\text{пр}V$, мощности, рассеиваемой при столкновениях «горячих» электронов с атомами островка. Поскольку в ДМП размеры островков d меньше длины свободного пробега электрона $L_\text{ф}$ по отношению к фононному рассеянию, главную роль играет не рассеяние на фононах, а столкновения электронов с дефектами и стенками островка (рассеяние на потенциальном барьере). При таком квазиупругом рассеянии атому (или островку) передается лишь небольшая доля энергии электрона, равная $\Delta E=E(m_e/M_\text{а})$, где $M_\text{а}$—масса атома. Частота столкновений $\nu_\text{ст}=1/\tau=v_e/d$, где v_e—скорость электрона. Таким образом, мощность, отдаваемая «горячим» электроном атомам, $\Delta W_\text{ст}=\Delta E\nu_\text{ст}$. Усреднив эту величину по неравновесной добавке функции распределения электронов по энергиям (т. е. учитывая распределение «горячих» электронов по скоростям v_e) и умножив на число электронов в островке, получим полную мощность, отдаваемую электронами одному островку. Из уравнения баланса мощностей можно получить следующее выражение для электронной температуры:

$$kT_e=[(kT)^2+\alpha_1 i_\text{пр}V]^{1/2}. \qquad (10.35)$$

Здесь α_1—постоянная, характеризующая эффективность разогрева электронов в островке.

Согласно формуле Ричардсона ток эмиссии «горячих» электронов

$$i_\text{э}\backsim\exp(-e\varphi/kT_e)\backsim\exp(-e\varphi/\sqrt{\alpha_1 i_\text{пр}V}). \qquad (10.36)$$

Зависимость $\ln i_\text{э}$ от $1/\sqrt{i_\text{пр}V}$ должна быть линейной. Этот вывод теории согласуется с экспериментальными данными (рис. 10.25, *в*).

При больших мощностях, вводимых в пленку, зависимости тока проводимости через пленку и тока эмиссии от напряжения на пленке имеют тенденцию к насыщению. Этот факт объясняется стремлением к насыщению электронной температуры T_e при росте вводимой мощности $W_\text{э}$ и не может быть учтен в рамках рассмотренной теоретической модели.

Учет включения каналов неупругих потерь энергии (например, возбуждение коллективных колебаний электронного газа—плазмонов и одночастичных возбуждений—электрон—дырка) с ростом вводимой мощности $W_\text{э}$ позволяет показать, что зависимость $T_e(W_\text{э})$

может выглядеть иначе, чем это описывается формулой (10.35):

$$kT_e = \alpha_2 (\ln \alpha_3 / i_{\text{пр}} V)^{-1}, \qquad (10.37)$$

где α_2 и α_3 — постоянные. При больших значениях $i_{\text{пр}}V$ электронная температура, а следовательно, и эмиссионный ток должны насыщаться. В режиме постоянного тока измерения при больших вводимых мощностях затруднены из-за возможности необратимой перестройки структуры пленки и разрушения центров эмиссии. При использовании бесконтактного импульсного метода введения в пленку СВЧ-мощности можно получить зависимости $i_э(W_\mathcal{E})$, насыщающиеся при высоких значениях $W_\mathcal{E}$. Наличие каналов неупругих потерь энергии «горячими» электронами в островках находится в согласии с экспериментальными данными по исследованию оптических свойств ДМП. Изучение спектральных зависимостей интенсивности свечения металлических пленок при их бомбардировке медленными электронами показало, что свечение также связано с включением каналов неупругих потерь энергии, в частности с возбуждением поверхностных плазмонов (см. § 8.4).

Приведем несколько примеров эмиттеров на ДМП. В случае ДМП золота, напыленной на полированное стекло или кварц и покрытой монослоем окиси бария для снижения работы выхода, при площади зазора между электродами $(3 \div 5) \cdot 10^{-7}$ см^2 был получен ток эмиссии до 15 мкА (плотность тока $\sim 0{,}4$ А/см^2) при эффективности катода $\gamma \approx 10^{-2}$ и экономичности около 1 мА/Вт. В импульсном режиме плотность тока может достигать ~ 5 А/см^2. Эмиссия «горячих» электронов и автоэлектронная эмиссия получены из тонких пленок SnO_2, подвергнутых специальной обработке. Плотность тока эмиссии в этом случае достигает $(1 \div 10)$ А/см^2 при очень высокой эффективности $\gamma = 0{,}25 \div 1$. К недостаткам катода из SnO_2 относится широкий спектр эмиттируемых электронов. Кроме того, при напряжении на слое $V > 50$ В в спектре электронов появляется второй максимум, связанный с вторичной электронной эмиссией из области положительного контакта, бомбардируемого электронами, вылетевшими из пленки.

Холодные катоды из пленок SnO_2 и других находят применение в некоторых электронных приборах (например, в омегатронах), для которых высокий уровень шума и широкий энергетический спектр эмиттируемых катодом электронов не играют существенной роли. Преимуществами катодов из ДМП и пленок SnO_2 по сравнению с термокатодами являются их практическая безынерционность (мгновенная готовность) и отсутствие паразитных газоотделений. Такие катоды перспективны также для создания микроминиатюрных вакуумных устройств.

§ 10.7. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

Фотоэлектронная эмиссия из металлов. Испускание электронов из твердого (или жидкого) тела под действием электромагнитного излучения называется *фотоэлектронной эмиссией*, *внешним фотоэлек-*

трическим эффектом или просто *фотоэффектом*. Это явление было открыто Г. Герцем в 1887 г. В настоящее время фотоэлектронная эмиссия широко используется в различных фотоэлектронных приборах (фотоэлементах, фотоэлектронных умножителях — ФЭУ, электронно-оптических преобразователях — ЭОП и др.), а также является важным способом изучения энергетической структуры твердых тел.

Рассмотрим вначале закономерности фотоэлектронной эмиссии из металлов. На ранней стадии изучения фотоэлектронной эмиссии было установлено (А. Г. Столетов, 1888), что фототок $i_ф$ пропорционален первой степени интенсивности I падающего света. Однако в дальнейшем оказалось, что это зависимость характерна только для области слабых световых потоков. С появлением лазеров было экспериментально показано, что фототок пропорционален n-й степени интенсивности света:

$$i_ф \backsim \eta_n I^n, \qquad (10.38)$$

где η_n — вероятность n-квантового фотоэффекта. При $n=1$ выражение (10.38) переходит в закон Столетова.

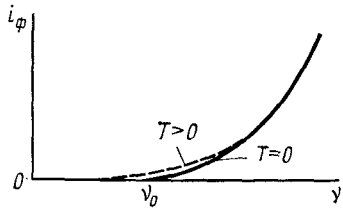


Рис. 10.27

Другой характерной особенностью фотоэлектронной эмиссии является независимость от интенсивности света максимальной энергии E_{max} эмиттируемых электронов. Рассматривая взаимодействие света с твердым телом как индивидуальные акты поглощения квантов света (фотонов) $h\nu$ электронами, А. Эйнштейн (1905) показал, что

$$E_{max} = h\nu - e\varphi, \qquad (10.39)$$

где $e\varphi$ — работа выхода электрона из фотокатода.

Это так называемый *закон Эйнштейна для фотоэлектронной эмиссии*. Из (10.39), в частности, следует, что при некоторой частоте ν_0 из твердого тела могут вырываться только электроны с энергией, близкой к нулю. При этом $h\nu_0 = e\varphi$. Частота $\nu_0 = e\varphi/h$ или соответствующая ей длина волны $\lambda_0 = hc/e\varphi$ определяет *длинноволновую* (*красную*) *границу фотоэлектронной эмиссии* из твердого тела с данной работой выхода $e\varphi$. Фотоэлектронная эмиссия возможна лишь при $\lambda < \lambda_0$, т. е. при $\nu > \nu_0 = c/\lambda_0$ (рис. 10.27). При больших интенсивностях света должно наблюдаться отступление от закона Эйнштейна (10.39), связанное с конечной вероятностью поглощения одним электроном нескольких фотонов. При такой *многофотонной* (*нелинейной*) *фотоэлектронной эмиссии*

$$(E_{max})_n = nh\nu - e\varphi. \qquad (10.40)$$

Отсюда следует, что при нелинейной фотоэлектронной эмиссии не существует строго определенной красной границы, поскольку при $(E_{max})_n \to 0$, $\nu_{0n} \to e\varphi/nh$. Из теории нелинейной фотоэлектронной эмиссии следует, что порядок многоквантового фотоэффекта n

определяется выражением

$$n = \langle x \rangle = \left\langle 1 + \frac{e\varphi}{h\nu} \right\rangle, \tag{10.41}$$

где скобки $\langle x \rangle$ означают целую часть числа x.

Фотоэлектронная эмиссия является практически безынерционной. Поэтому при низких интенсивностях света временно́й ход фототока $i_\Phi(t)$ точно повторяет временну́ю зависимость светового потока $I(t)$. При многоквантовой фотоэлектронной эмиссии импульс фототока τ_Φ оказывается короче импульса света $\tau_{св}$ вследствие нелинейности люкс-амперной характеристики:

$$\tau_\Phi = \tau_{св}/\sqrt{n}. \tag{10.42}$$

Эмиссионные свойства фотокатода принято характеризовать *квантовым выходом* Y (эл./кв.), *спектральной чувствительностью* S_λ (А/Вт) *и интегральной чувствительностью* S (А/Вт или А/лм). *Квантовый выход* есть число эмиттированных фотоэлектронов N_e, приходящихся на каждый из падающих на поверхность фотонов N_Φ:

$$Y = \frac{N_e}{N_\Phi} = \frac{i_\Phi/e}{I/h\nu}. \tag{10.43}$$

Спектральная чувствительность S_λ выражается отношением фототока насыщения i_Φ к мощности падающего на фотокатод монохроматического излучения. *Интегральная чувствительность* представляет собой отношение фототока насыщения к интенсивности потока излучения стандартного источника излучения. Обычно таким источником считается лампа с вольфрамовой нитью при температуре нити 2850 К. Еще одной практически важной характеристикой фотокатода является *плотность темнового тока* $j_т$, т. е. плотность тока термоэлектронной эмиссии при рабочей температуре с необлучаемого светом катода. Этот ток является источником шума при измерении слабых световых потоков с помощью фотоэлектронных приборов.

Для количественного исследования фотоэлектронной эмиссии необходимо знать не только число падающих на эмиттер квантов, но и число квантов, отраженных от эмиттера или прошедших через него (в случае полупрозрачных фотокатодов). Иными словами, физический смысл имеет скорее не интегральная или спектральная чувствительность, а величина, выражающая отношение числа испущенных электронов к числу квантов, поглощенных в слое фотокатода, из которого еще возможен выход электронов.

При исследовании взаимодействия электромагнитных волн с металлами различают три характерные области спектрального диапазона:

1) область частот $\omega < \tau^{-1}$ (τ — время релаксации возбужденных состояний в зоне проводимости, $\tau \sim 10^{-13}$ с), где металл сильно отражает свет, а коэффициент поглощения остается почти постоянным, т. е. не зависящим от ω. Эта область соответствует дальнему инфракрасному и СВЧ-диапазонам;

2) область частот, включающую оптический диапазон (ближний инфракрасный, видимый и ближний ультрафиолет): $\tau^{-1} < \omega < \omega_{pv}$,

где $\omega_{pv}=(e^2n_e/m_e\varepsilon_0)^{1/2}$ — плазменная частота; n_e — плотность электронов проводимости. В этой области коэффициент отражения света $R_{св}$ еще достаточно велик, а коэффициент поглощения $\alpha_{св}$ падает с ростом частоты как ω^2. При $\omega > \omega_{pv}$ располагается область ультрафиолетовой прозрачности металлов. Для металлов с большими значениями n_e область прозрачности лежит в вакуумном ультрафиолете (рис. 10.28). Красная граница однофотонной фотоэлектронной эмиссии из металлов обычно находится во второй области частот;

3) область частот $\omega^*=\omega_{ps}$, соответствующую началу резкого роста фототока, которое иногда отождествляют с так называемой *второй красной границей фотоэлектронной эмиссии* (величина ω^* близка к частоте поверхностного плазмона ω_{ps}).

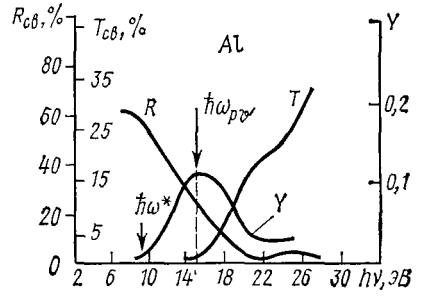


Рис. 10.28

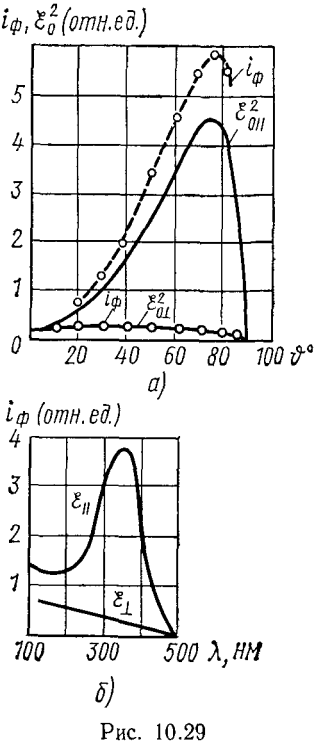


Рис. 10.29

Для точного расчета световой энергии, поглощенной в фотокатоде (или в зоне выхода фотоэлектронов), необходимо знать оптические постоянные катода — показатель преломления $n_{св}$ и коэффициент поглощения $\alpha_{св}$. Расчет напряженностей поля производят по формулам металлооптики с учетом длины волны света λ, угла падения ϑ и характера поляризации волн ($\mathcal{E}_{II}$ — вектор $\overline{\mathcal{E}}$ колеблется в плоскости падения, $\mathcal{E}_\perp$ — вектор $\overline{\mathcal{E}}$ колеблется в плоскости, перпендикулярной плоскости падения). Плотность световой энергии $\rho(\omega) \backsim \mathcal{E}_0^2$, где $\mathcal{E}_0$ — амплитуда напряженности электрического поля (см. гл. 4). На рис. 10.29, *а* приведены расчетные зависимости $\mathcal{E}_{0II}^2(\vartheta)$ и $\mathcal{E}_{0\perp}^2(\vartheta)$ и измеренные в опыте значения фототока $i_ф(\vartheta)$ при $\lambda = 435{,}9$ нм для фотокатода из платины, покрытой тонкой пленкой калия. Видно, что измеренные значения фототока при заданном угле падения ϑ световой волны хорошо коррелируют с плотностью световой энергии в слое калия, являющемся основным источником электронов. Приведенная на рис. 10.29, *а* зависимость

$i_\phi(\vartheta)$ называется *поляризационной селективностью фотоэлектронной эмиссии* или *векториальным эффектом*. Очевидно, этот эффект будет отчетливо выражен лишь в случае достаточно гладких поверхностей, какими являются, например, поверхности жидкостных эммиттеров. При многофотонной фотоэлектронной эмиссии фототок также определяется в основном компонентой электрического поля $\mathscr{E}_{\parallel}$, нормальной к поверхности катода, т. е. резко зависит от угла падения ϑ и угла φ между плоскостью поляризации и плоскостью падения:

$$i_\phi \backsim \mathscr{E}_{\parallel}^{2n} \backsim \sin^{2n}\vartheta \sin^{2n}\varphi. \qquad (10.44)$$

Спектральной селективностью фотоэлектронной эмиссии называют наличие наибольшей чувствительности фотокатода при определенной длине волны (рис. 10.29, *б*). Такого вида зависимости $i_\phi(\lambda)$ наблюдались для фотокатодов из щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs и их сплавов. На рис. 10.29, *б* приведены кривые $i_\phi(\lambda)$ для жидкого сплава Na с K. В случае спектральной селективности также наблюдается корреляция между кривыми $\mathscr{E}_0^2(\lambda)$ и $i_\phi(\lambda)$. Сравнение расчетных значений $\mathscr{E}_0^2(\lambda)$ и экспериментальных зависимостей фототока $i_\phi(\lambda)$ показывает, что для массивных металлических фотокатодов (Pt, Au, K, Cs и др.) наблюдается монотонное возрастание отношения $i_\phi/\mathscr{E}_0^2$ с уменьшением длины волны, т. е. с ростом частоты ν. Такую зависимось $Y(\nu)$ принято называть *нормальной характеристикой фотоэлектронной эмиссии*, а сам фотоэффект при этом в отличие от селективного является *нормальным*.

При $\nu > \nu_0$ квантовый выход Y для всех металлов возрастает с ростом частоты света ν, а зависимость $Y(\nu-\nu_0)$ имеет вблизи красной границы квадратичный характер (см. рис. 10.27):

$$i_\phi \backsim (\nu-\nu_0)^2. \qquad (10.45)$$

Абсолютные значения квантового выхода $Y = i_\phi/I$ для чистых поверхностей металлов в видимой и ближней ультрафиолетовой области частот, прилегающей к ν_0 ($h\nu_0 \approx 2 \div 6$ эВ), составляют $10^{-5}-10^{-3}$ эл./кв. В этой области значения Y резко зависят от чистоты поверхности. В области вакуумного ультрафиолета при $h\nu \approx (10 \div 30)$ эВ квантовый выход Y для металлов имеет порядок $10^{-2}-10^{-1}$ эл./кв., причем величина Y в этой области энергий значительно слабее зависит от состояния поверхности, чем в видимой области спектра и в ближнем ультрафиолете. На рис. 10.28 приведена зависимость $Y(h\nu)$ для Al. Здесь же приведены зависимости от $h\nu$ коэффициентов отражения $R_{св}$ и пропускания $T_{св}$. Видно, что $Y(h\nu)$ максимально вблизи $h\nu \approx 15$ эВ, что соответствует энергии возбуждения в алюминии объемного плазмона ($\hbar\omega_{pv} = 15{,}3$ эВ).

На квантовый выход вблизи ν_0 влияет электрическое поле у поверхности фотоэмиттера. Уменьшение работы выхода, по Шоттки, $\Delta(e\varphi)_{ш}$ (см. рис. 10.2) вызывает рост Y при заданной длине волны λ, поскольку поле сдвигает красную границу к бо́льшим длинам волн. В случае $h(\nu-\nu_0) = 1$ эВ шоттковская добавка к фототоку при $\mathscr{E} = 10^6$ В/м не превышает нескольких процентов от фототока при

$\mathscr{E} = 0$*). Вблизи $\nu = \nu_0$ фототок с чистой поверхности металла резко зависит от температуры катода. С ростом температуры T эффективная красная граница смещается в область более низких частот, а спектральная зависимость $i_\phi(\nu)$ становится более пологой. Это связано с размытием энергетического спектра электронов в металле при $T > 0$ в интервале порядка kT вблизи уровня Ферми (см. рис. 5.3). Поэтому у металлов при $T > 0$ не должно существовать резкой красной границы (см. рис. 10.27). Для ферромагнитных металлов температурная зависимость фототока при $\nu = \nu_0$ имеет особенность в точке Кюри.

Измерение глубины выхода фотоэлектронов из металлов в видимой и ближней ультрафиолетовой областях может быть осуществлено путем последовательных подпылений в сверхвысоком вакууме тонких металлических пленок на кварцевую подложку. Такие измерения показали, что глубина выхода электронов из металлов составляет несколько атомных слоев. Энергетический спектр $N(E)$ фотоэлектронов, эмиттированных из металла в видимой и ближней ультрафиолетовой областях, имеет вид кривой с максимумом (кривые *1—3* на рис. 10.30) и в припороговой области ($\nu \approx \nu_0$) слабо

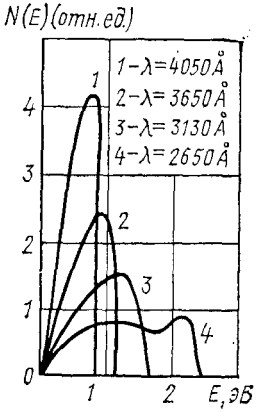


Рис. 10.30

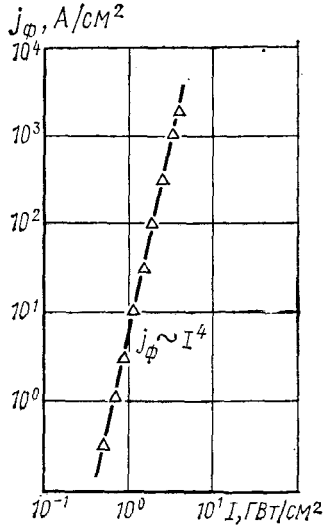


Рис. 10.31

изменяется от металла к металлу. Энергии E электронов занимают область от нуля до некоторого значения E_{max}, определяемого из эйнштейновского соотношения (10.39). Если частота света ν превышает некоторое характерное для каждого металла значение $\nu = \nu^*$,

*) Для эффективных фотокатодов (например, многощелочных) усиление фототока в припороговой области за счет эффекта Шоттки при $\mathscr{E} \approx 5 \cdot 10^6 = $ В/м лежит в пределах 2—6. Однако увеличение напряженности поля одновременно приводит к повышению паразитного термоэмиссионного тока.

то вид спектра заметно изменяется (кривая *4* на рис. 10.30), что может быть объяснено включением нового канала неупругих потерь энергии фотоэлектронами при их выходе из эмиттера. Таким каналом может являться, например, возбуждение плазменных колебаний электронов проводимости. С уменьшением толщины металлической пленки число быстрых электронов в спектре возрастает, так как уменьшаются потери энергии δE при выходе электронов из толщи пленки.

Как отмечалось, при больших интенсивностях светового потока, которые можно получить с помощью лазера, наблюдается *нелинейная фотоэлектронная эмиссия*. Для наносекундных импульсов света область наблюдения многофотонной эмиссии из металлов ограничена сверху интенсивностями порядка 2—5 МВт/см². При еще больших интенсивностях заметный вклад в измеряемый ток дает термоэлектронная эмиссия, возникающая за счет нагревания катода. Переход к пикосекундным импульсам позволяет наблюдать нелинейную фотоэлектронную эмиссию от второго до пятого порядка при лазерной интенсивности около 1 ГВт/см². В качестве примера на рис. 10.31 приведена зависимость плотности фототока от интенсивности света, полученная для вольфрамового катода в режиме пикосекундных импульсов света, генерируемых лазером на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом ($\lambda = 1{,}06$ мкм). Степень нелинейности люкс-амперной характеристики $n = 4$.

Особенностью пикосекундного диапазона длительностей импульсов является возможность эмиссии «горячих» электронов. В таком режиме облучения при достаточно большой интенсивности света электронной газ не успевает обмениваться энергией с решеткой и из-за малой теплоемкости (см. § 7.5) нагревается практически безынерционно, что затрудняет наблюдение нелинейной фотоэлектронной эмиссии отдельно от эмиссии «горячих» электронов. Напряженность поля световой волны $\mathscr{E}$ может оказаться столь большой (порядка 10^9 В/м), что вырывание электронов из металла будет происходить вследствие их туннелирования сквозь потенциальный барьер за время, меньшее периода поля. В этом случае зависимость тока от напряжения получается такой же, как для тока автоэлектронной эмиссии в постоянном поле. Таким образом, при высоких интенсивностях света можно наблюдать переход от нелинейной фотоэлектронной эмиссии к эмиссии «горячих» электронов (или термоэлектронной эмиссии), а также к автоэлектронной эмиссии. Возможно также, что механизм фотоэлектронных эмиссий при таких интенсивностях будет совсем иным — двухстадийным. Например, при поглощении света в металле могут возбуждаться поверхностные плазмоны $\hbar\omega_{ps}$, распад которых приводит к появлению эмиссионного тока (*плазмонная фотоэлектронная эмиссия*).

Теория фотоэлектронной эмиссии из металлов. Строгая теория фотоэлектронной эмиссии должна основываться на квантовомеханическом рассмотрении возбуждения светом электронов в металле. Для вычисления вероятности тех или иных фотовозбуждений, т. е. переходов электронов из некоторых начальных стационарных состо-

яний k в конечные состояния j используется аппарат *теории возмущений* (TB) (см. § 3.15). Из теории возмущений следует, что вероятность переходов отлична от нуля лишь при выполнении закона сохранения энергии

$$E_j - E_k = h\nu_{jk} \tag{10.46}$$

и закона сохранения количества движения (импульса)

$$\mathbf{p}_j - \mathbf{p}_k + h\mathbf{k} = 0, \tag{10.47}$$

где $h|k| = h/\lambda_{jk} = h\nu_{jk}/c$ — абсолютная величина импульса фотона.

Для оптических частот импульс фотона значительно меньше импульсов электронов в твердом теле $m_e v_k$ и $m_e v_j$, а энергия $h\nu_{jk}$ соизмерима с энергиями электронов. Поэтому для свободных электронов нельзя одновременно удовлетворить обоим законам сохранения при скоростях электронов, меньших скорости света. Действительно, переписав эти два закона в виде

$$(m_e/2)(v_j^2 - v_k^2) = h\nu_{jk}, \tag{10.48}$$

$$m_e(v_k - v_j) = h\nu/c \tag{10.49}$$

и поделив полученные выражения друг на друга, получим

$$v_j + v_k = 2c. \tag{10.50}$$

Это означает, что для свободных электронов металла (зоммерфельдовская модель, или модель «желе») нельзя получить отличную от нуля вероятность фотовозбуждения в оптическом диапазоне частот (при $m_e v_e c \gg h\nu_{jk}$). Выполнить одновременно равенства (10.46) и (10.47) можно, если учесть, что любую часть импульса электрона может принимать на себя решетка кристалла. В рамках теории возмущений этот вывод основывается на учете непериодичности волновых функций электрона вблизи поверхности. За счет «хвостов» волновых функций у поверхности при интегрировании по всему пространству матричные элементы переходов M_{jk} (см. § 3.15) оказываются не равными нулю при любых нарушениях равенства (10.47). Если же рассматривать только периодические волновые функции, то $M_{jk} \neq 0$ *лишь при выполнении равенства* (10.47).

Для возникновения фотоэлектронной эмиссии из металла необходимы переходы в конечные состояния с $E_j \geqslant 0$, т. е. энергия фотонов $h\nu_{jk} \geqslant e\varphi = h\nu_0$. Фотоэффект, который обусловлен связью электрона с силовым полем кристалла у поверхности, называют *поверхностным фотоэффектом* (И. Е. Тамм, С. П. Шубин, 1931). Переход от зоммерфельдовской модели свободных электронов к зонной модели кристалла, в которой волновые функции электрона уже не являются монохроматическими плоскими волнами, а промодулированы силовым полем кристалла (блоховские волновые функции), обусловливает возможность фотовозбуждения в объеме кристалла (*объемный фотоэффект*) при условии, что решетка принимает от электронов лишь определенные, квантованные значения импульса, соответствующие условию перехода из одной зоны Бриллюэна в другую

(см. § 8.1). Очевидно, при таких межзонных переходах электронов могут поглощаться лишь фотоны с энергией $h\nu^*$, превышающей некоторое минимальное значение $\Delta E_{\min}$, равное энергетическому зазору между двумя зонами *). По Тамму и Шубину, величина $h\nu^*$ считается *второй границей фотоэлектронной эмиссии*. Они полагают, что при $h\nu < h\nu^*$ фотоэффект является поверхностным, а при $h\nu > h\nu^*$ — объемным. Однако исходя хотя бы из соотношения неопределенностей Гайзенберга $\Delta p \Delta q \approx \hbar$, нельзя физически строго разграничить фотовозбуждения на чисто поверхностные и чисто объемные. Всегда существует некоторая степень делокализации электронов, возбуждаемых световыми квантами, т. е. поверхностные и объемные процессы тесно связаны между собой. Более правильным представляется разделение фотоэффекта не на поверхностный и объемный, а на *припороговый* и *внепороговый*.

Полная теория фотоэлектронной эмиссии должна охватывать обе эти области частот и учитывать все три стадии эмиссии: 1) процесс фотовозбуждения; 2) процесс движения электрона с некоторой глубины к поверхности; 3) процесс прохождения электрона через поверхность в вакуум. До сих пор строгой теории фотоэлектронной эмиссии не создано, хотя попытки описать ее процесс состоящим из нескольких стадий предпринимались рядом авторов. В частности, феноменологическая трехстадийная теория фотоэлектронной эмиссии была предложена В. Спайсером (1964). Получающиеся в этой теории окончательные выражения для плотности фотоэмиссионного тока j_Φ содержат несколько свободных параметров, которые можно определить лишь из сопоставления расчетных и экспериментальных данных. Кроме того, сама возможность разделения процесса фотоэлектронной эмиссии на три отдельные стадии, из которых только одна рассматривается как квантовый переход, не является очевидной.

Первая феноменологическая теория фотоэлектронной эмиссии из металлов для припороговой области, не потерявшая своего значения до настоящего времени, была создана Р. Фаулером (1931). Он исходил из следующих упрощающих предположений: 1) электроны в металле являются свободными (зоммерфельдовская модель свободных электронов); 2) в фотоэлектронной эмиссии принимают участие лишь электроны с энергиями, близкими к уровню Ферми (это дает возможность считать постоянными все факторы, не очень резко зависящие от энергии электрона E или от частоты света ν, но не от разности $(E - E_F)$ или $(\nu - \nu_0)$; исходя из этого вероятность поглощения кванта света любым из рассматриваемой группы электронов можно считать постоянной, не зависящей от частоты); 3) коэффициент отражения электронов от порога R_e равен нулю для электронов с энергией $E_x > U_0$ и единице для электронов с энергией $E_x < U_0$; 4) электроны, преодолевшие барьер и вышедшие в вакуум, не испытывают столкновений внутри металла (любые парные неупругие взаимодействия электронов с энергией $E > U_0$ в объеме эмиттера

*) При перекрытии энергетических интервалов в сложной зоне проводимости межзонные переходы могут происходить в пределах одной зоны.

приводят к тому, что после столкновения энергия электрона оказывается недостаточной для выхода в вакуум); 5) интенсивность падающего света в зоне выхода фотоэлектронов постоянна.

Электронный газ в металле при таких предположениях в случае облучения его монохроматическим светом можно рассматривать как смесь двух газов (рис. 10.32)—холодного (невозбужденного) и горячего (возбужденного). Энергия электронов E отсчитывается при этом от дна потенциальной ямы.

Энергетический спектр у «горячих» электронов предполагается таким же, как у «холодных», но смещенным вверх по энергетической шкале на $h\nu$, что эквивалентно снижению на ту же величину высоты потенциального порога. Для зоммерфельдовского электронного газа при фермиевском распределении по энергиям поток электронов на 1 см² поверхности за 1 с с энергиями от E_x до $E_x + dE_x$ равен:

$$dN = \frac{4\pi m_e kT}{h^3} \ln \times \left[1 + \exp\left(-\frac{E_x - E_F}{kT}\right)\right] dE_x. \quad (10.51)$$

Отсюда плотность фототока

$$j_\Phi = \alpha \frac{4\pi m_e kT}{h^3} \int_{U_0 - h\nu}^{\infty} \ln \times \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_x}{kT}\right)\right] dx, \quad (10.52)$$

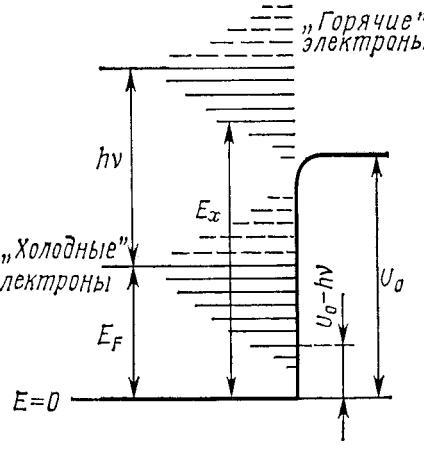


Рис. 10.32

где α—доля газа «горячих» электронов по отношению к «холодным», т. е. отношение плотности возбужденных электронов у поверхности эмиттера к нормальной плотности электронов.

По Фаулеру, коэффициент α не зависит от частоты света, что, очевидно, корректно лишь в узком интервале частот вблизи ν_0. Считается далее, что коэффициент α пропорционален интенсивности света I, т. е. числу квантов, падающих на 1 см² поверхности ($\alpha \backsim I/h\nu$). Введем обозначения:

$$x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} = \frac{E_F - (U_0 - h\nu)}{kT} \quad (10.53)$$

и вместо E_x—новую безразмерную переменную $x' = (E_F - E_x)/kT$. Тогда выражение (10.52) запишется в виде

$$j_\Phi = \alpha \frac{4\pi m_e k^2 T^2}{h^3} \int_{-\infty}^{x} \ln[1 + \exp(x')]\, dx' = \alpha \frac{4\pi m_e k^2 T^2}{h^3} f(x). \quad (10.54)$$

Так как интеграл в (10.54) не берется, то функцию $f(x)$ представляют двумя знакопеременными сходящимися рядами:

$$f(x)=e^{x}-\frac{e^{2x}}{2^2}+\frac{e^{3x}}{3^2}-\ldots \quad (x\leqslant 0), \tag{10.55}$$

$$f(x)=\frac{x^2}{2}+\frac{\pi^2}{6}-e^{-x}+\frac{e^{-2x}}{2^2}-\frac{e^{-3x}}{3^2}+\ldots \quad (x\geqslant 0). \tag{10.56}$$

При $x=0$ оба ряда дают одно значение $f(0)=\pi^2/12$. Выражение (10.54) для плотности фототока можно теперь записать в окончательном виде:

$$j_{\Phi}=\alpha AT^2 f(x)=\alpha AT^2 f\left[\frac{h}{kT}(\nu-\nu_0)\right], \tag{10.57}$$

где $A=4\pi m_e ek^2/h^3=120{,}4$ А/см$^2\cdot$град^2 — зоммерфельдовская термоэлектронная постоянная.

Выражение (10.57) является спектральной характеристикой нормального фотоэффекта при частотах $\nu\approx\nu_0$. Если в (10.57) положить $\alpha=1$, а $\nu=0$ и учесть, что $h\nu_0=e\varphi$, а $x=-h\nu_0/kT\ll 0$, то получим уравнение Ричардсона

$$j_T=AT^2\exp(-e\varphi/kT), \tag{10.58}$$

в котором, как было условлено ранее, $\langle D_e\rangle=(1-\langle R_e\rangle)=1$. В случае $T=0$ из (10.53), (10.55) и (10.56) следует, что при $\nu>\nu_0$ $x\to+\infty$, а при $\nu<\nu_0$ $x\to-\infty$, поэтому из (10.57) получим

$$j_{\Phi}=0 \quad (\nu<\nu_0), \tag{10.59}$$

$$j_{\Phi}=\frac{1}{2}\frac{\alpha Ah^2}{k^2}(\nu-\nu_0)^2 \quad (\nu>\nu_0). \tag{10.60}$$

В случае $T>0$ при $\nu\leqslant\nu_0$ $x\leqslant 0$, а $f(x)>0$ и асимптотически стремится к нулю при $x\to-\infty$.

Таким образом, из теории Фаулера следует, что при $T=0$ для $\nu<\nu_0$ фотоэлектронная эмиссия отсутствует, т. е. существует ее красная граница. При $T>0$ красная граница отсутствует. При $\nu>\nu_0$ из теории следует параболический ход спектральной характеристики, что находится в согласии с опытом (см. рис. 10.27). Константу α определяют из сопоставления теории и эксперимента.

Для определения ν_0 по измеренной спектральной зависимости фототока при $T>0$ выражение (10.60) следует записать в виде

$$\ln\frac{j_{\Phi}}{T^2}=B+\Phi\left[\frac{h(\nu-\nu_0)}{kT}\right]=B+\Phi(x), \tag{10.61}$$

где $B=\ln\alpha A$, а $\Phi(x)=\ln f(x)$ — так называемая *функция Фаулера* (рис. 10.33), одинаковая для всех металлов.

Величину ν_0 определяют по сдвигу кривой Фаулера вдоль оси абсцисс на отрезок $h\nu_0/kT$. Этот способ измерения ν_0 называют методом *изотермических кривых Фаулера*.

Выражение (10.57) дает возможность рассмотреть температурную зависимость фототока. При $\nu=\nu_0$ $x=0$ и $f(0)=1$, следовательно,

фототок квадратично возрастает с ростом температуры:

$$j_\Phi = \alpha A T^2. \qquad (10.62)$$

При $\nu > \nu_0$ $x > 0$; взяв только два первых члена в (10.56), получим

$$j_\Phi = \alpha A \left[\frac{h^2 (\nu - \nu_0)^2}{k^2} + \frac{\pi^2 T^2}{6} \right]. \qquad (10.63)$$

При $\lambda_0 - \lambda \approx 10$ нм вторым членом в квадратных скобках можно пренебречь по сравнению с первым, т. е. при $\nu > \nu_0$ температурная зависимость фототока становится более слабой, чем при $\nu \approx \nu_0$. При $\nu < \nu_0$ $x \ll -1$, $f(x) \approx e^x$, следовательно, в этой области частот температурная зависимость фототока носит очень резкий, экспоненциальный характер:

$$j_\Phi = \alpha A T^2 \exp[-h(\nu - \nu_0)/kT]. \qquad (10.64)$$

Такая температурная зависимость фототока из металлов находится в хорошем качественном согласии с экспериментом по однофотонному фотоэффекту.

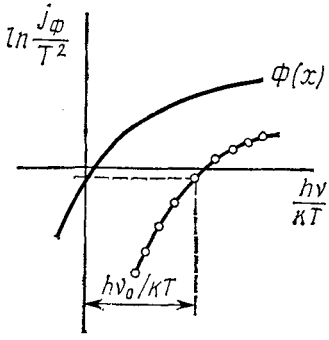


Рис. 10.33

Фотоэлектронная эмиссия из полупроводников. Для металлов работа выхода электронов $e\varphi$, определенная из опытов по фотоэлектронной эмиссии, совпадает с величиной $e\varphi$ при термоэлектронной эмиссии. Для полупроводников фотоэлектронная работа выхода всегда больше термоэлектронной. Это связано с тем, что в собственном полупроводнике или в диэлектрике наивысшим энергетическим уровнем, с которого возможны переходы электронов в вакуум, является уровень, соответствующий верху валентной зоны *). На уровне Ферми E_F, который для собственного полупроводника проходит посередине запрещенной зоны, электроны отсутствуют. Поэтому красная граница фотоэлектронной эмиссии для рассматриваемого случая равна разности энергий, соответствующих уровню вакуума ($E = 0$) и верхнему уровню валентной зоны (рис. 10.34):

$$h\nu_0 = E_v - E_c + \chi = \Delta E_g + \chi, \qquad (10.65)$$

где ΔE_g — ширина запрещенной зоны; χ — электронное сродство.

Минимальная энергия квантов, способных фотовозбудить полупроводник или диэлектрик, равна ширине запрещенной зоны (рис. 10.34, *а*). Отсюда ясно, что эффективность фотоэлектронной эмиссии при заданном значении ΔE_g определяется электронным сродством χ.

У разных полупроводниковых и диэлектрических кристаллов величина χ лежит в пределах от нескольких десятых долей элект-

*) Оптические свойства полупроводников более подробно рассмотрены в гл. 9 (см. § 9.9).

рон-вольта до нескольких электрон-вольт. На основании изложенного выйти в вакуум смогут лишь те перешедшие в зону проводимости электроны, которые подходят к поверхности эмиттера с энергией, достаточной для преодоления потенциального порога с высотой, равной χ, т. е. достаточно «горячие» электроны. Снижение электронного сродства путем нанесения на поверхность полупроводника монослоя молекул с большим дипольным моментом (Cs_2O, BaO, CsF и др.) или моноатомных пленок электроположительных атомов

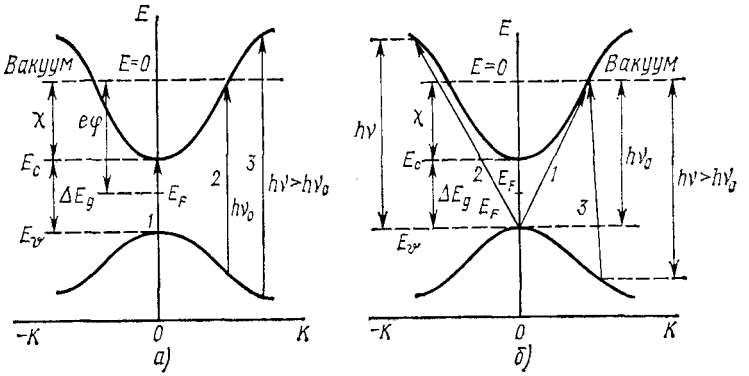


Рис. 10.34

(например, атомов щелочного металла Cs) позволяет существенно повысить квантовый выход фотоэлектронной эмиссии, особенно при получении нулевого или *отрицательного электронного сродства.* При реализации условий отрицательного электронного сродства в вакуум могут выходить не только «горячие», но и термолизованные («холодные») электроны, энергии которых лежат в интервале порядка kT от дна зоны проводимости. Глубина выхода таких электронов равна диффузионной длине (порядка нескольких микрометров), т. е. намного превышает глубину выхода «горячих» электронов (5—10 нм) и глубину поглощения света в полупроводнике.

Для получения отрицательного электронного сродства используют полупроводники *p*-типа, у которых при сильном легировании (концентрация акцепторной примеси $\sim 10^{18}-10^{19}$ см$^{-3}$) уровень Ферми совпадает (*или почти совпадает*) с потолком валентной зоны. В приповерхностной области (*S*-область) такого полупроводника возникает изгиб зон за счет того, что происходит захват дырок из валентной зоны на поверхностные уровни (иными словами, электроны с поверхностных уровней переходят на вакантные места в валентную зону). Очевидно, отрицательное электронное сродство при этом можно получить, снизив работу выхода $e\varphi$ до величины, меньшей ширины запрещенной зоны ΔE_g (рис. 10.35). Эффективное электронное сродство в этом случае определяется разностью между величиной Δ_{cs}, характеризующей изгиб зон (см. § 10.2), и обычным электронным сродством χ: $\chi_{эфф} = \chi - \Delta_{cs}$. Для случая, показанного на рис. 10.35, $\chi_{эфф} < 0$, так как $\chi < \Delta_{cs}$. При такой же работе выхода

фототок квадратично возрастает с ростом температуры:

$$j_\Phi = \alpha A T^2. \qquad (10.62)$$

При $\nu > \nu_0$ $x > 0$; взяв только два первых члена в (10.56), получим

$$j_\Phi = \alpha A \left[\frac{h^2(\nu-\nu_0)^2}{k^2} + \frac{\pi^2 T^2}{6}\right]. \qquad (10.63)$$

При $\lambda_0 - \lambda \approx 10$ нм вторым членом в квадратных скобках можно пренебречь по сравнению с первым, т. е. при $\nu > \nu_0$ температурная зависимость фототока становится более слабой, чем при $\nu \approx \nu_0$. При $\nu < \nu_0$ $x \ll -1$, $f(x) \approx e^x$, следовательно, в этой области частот температурная зависимость фототока носит очень резкий, экспоненциальный характер:

$$j_\Phi = \alpha A T^2 \exp[-h(\nu-\nu_0)/kT]. \qquad (10.64)$$

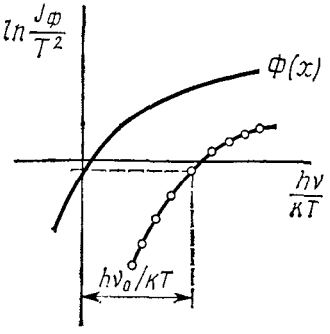


Рис. 10.33

Такая температурная зависимость фототока из металлов находится в хорошем качественном согласии с экспериментом по однофотонному фотоэффекту.

Фотоэлектронная эмиссия из полупроводников. Для металлов работа выхода электронов $e\varphi$, определенная из опытов по фотоэлектронной эмиссии, совпадает с величиной $e\varphi$ при термоэлектронной эмиссии. Для полупроводников фотоэлектронная работа выхода всегда больше термоэлектронной. Это связано с тем, что в собственном полупроводнике или в диэлектрике наивысшим энергетическим уровнем, с которого возможны переходы электронов в вакуум, является уровень, соответствующий верху валентной зоны *). На уровне Ферми E_F, который для собственного полупроводника проходит посередине запрещенной зоны, электроны отсутствуют. Поэтому красная граница фотоэлектронной эмиссии для рассматриваемого случая равна разности энергий, соответствующих уровню вакуума ($E = 0$) и верхнему уровню валентной зоны (рис. 10.34):

$$h\nu_0 = E_v - E_c + \chi = \Delta E_g + \chi, \qquad (10.65)$$

где ΔE_g — ширина запрещенной зоны; χ — электронное сродство.

Минимальная энергия квантов, способных фотовозбудить полупроводник или диэлектрик, равна ширине запрещенной зоны (рис. 10.34, *а*). Отсюда ясно, что эффективность фотоэлектронной эмиссии при заданном значении ΔE_g определяется электронным сродством χ.

У разных полупроводниковых и диэлектрических кристаллов величина χ лежит в пределах от нескольких десятых долей элект-

*) Оптические свойства полупроводников более подробно рассмотрены в гл. 9 (см. § 9.9).

рон-вольта до нескольких электрон-вольт. На основании изложенного выйти в вакуум смогут лишь те перешедшие в зону проводимости электроны, которые подходят к поверхности эмиттера с энергией, достаточной для преодоления потенциального порога с высотой, равной χ, т. е. достаточно «горячие» электроны. Снижение электронного сродства путем нанесения на поверхность полупроводника монослоя молекул с большим дипольным моментом (Cs_2O, BaO, CsF и др.) или моноатомных пленок электроположительных атомов

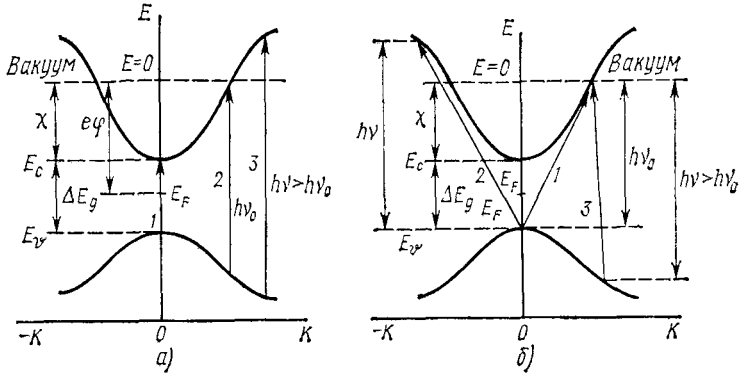


Рис. 10.34

(например, атомов щелочного металла Cs) позволяет существенно повысить квантовый выход фотоэлектронной эмиссии, особенно при получении нулевого или *отрицательного электронного сродства*. При реализации условий отрицательного электронного сродства в вакуум могут выходить не только «горячие», но и термолизованные («холодные») электроны, энергии которых лежат в интервале порядка kT от дна зоны проводимости. Глубина выхода таких электронов равна диффузионной длине (порядка нескольких микрометров), т. е. намного превышает глубину выхода «горячих» электронов (5—10 нм) и глубину поглощения света в полупроводнике.

Для получения отрицательного электронного сродства используют полупроводники p-типа, у которых при сильном легировании (концентрация акцепторной примеси $\sim 10^{18}-10^{19}$ см$^{-3}$) уровень Ферми совпадает (или почти совпадает) с потолком валентной зоны. В приповерхностной области (S-область) такого полупроводника возникает изгиб зон за счет того, что происходит захват дырок из валентной зоны на поверхностные уровни (иными словами, электроны с поверхностных уровней переходят на вакантные места в валентную зону). Очевидно, отрицательное электронное сродство при этом можно получить, снизив работу выхода $e\varphi$ до величины, меньшей ширины запрещенной зоны ΔE_g (рис. 10.35). Эффективное электронное сродство в этом случае определяется разностью между величиной Δ_{cs}, характеризующей изгиб зон (см. § 10.2), и обычным электронным сродством χ: $\chi_{эфф}=\chi-\Delta_{cs}$. Для случая, показанного на рис. 10.35, $\chi_{эфф}<0$, так как $\chi<\Delta_{cs}$. При такой же работе выхода

и ширине запрещенной зоны в полупроводнике n-типа условия для получения отрицательного электронного сродства реализовать нельзя, так как при этом зоны изогнуты вверх, т. е. возникает дополнительный потенциальный барьер. В области изгиба зон в полупроводнике p-типа термолизованные электроны вновь оказываются «горячими», так как их энергии в этой области выше уровня E_c на величину, превышающую kT. Рассеяние «горячих» электронов на фононах может уменьшить квантовый выход. Для сведения указанного эффекта к минимуму необходимо, чтобы ширина L этой области не превышала длины свободного пробега «горячих» электронов по отношению к фононному рассеянию L_n.

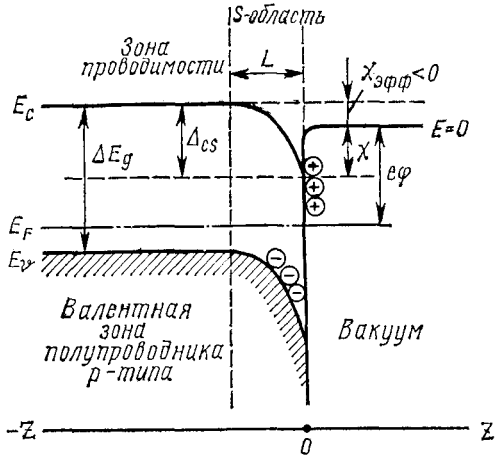


Рис. 10.35

Первый фотоэмиттер с отрицательным (точнее с нулевым) электронным

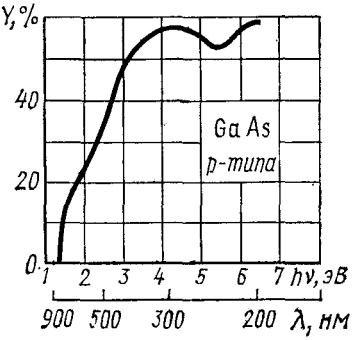


Рис. 10.36

сродством был создан Дж. Широм и Дж. ван Лааром (1965), причем не эмпирическим путем, как это делалось прежде при разработке высокоэффективных эмиттеров, а на основе использования общих принципов физики твердого тела. Была использована поверхность сильно легированного ($N_{Zn}=4\cdot10^{19}$ см$^{-3}$) монокристалла GaAs p-типа, полученная после скола кристалла в сверхвысоком вакууме. После обработки этой поверхности цезием наблюдалась фотоэлектронная эмиссия с квантовым выходом $Y=50\%$ в области видимого света (в расчете на поглощенную энергию). В инфракрасной области ($\lambda=0{,}8$ мкм) $Y\sim8\%$ (рис. 10.36). Зонная структура арсенида галлия показана на рис. 10.37. Ширина запрещенной зоны $\Delta E_g=1{,}4$ эВ.

В кристалле GaAs, так же как и в других полупроводниках группы $A^{III}B^{V}$, оптические переходы являются прямыми, т. е. происходят с сохранением волнового вектора $\mathbf{k}$. Такие переходы показаны вертикальными стрелками на рис. 10.34, *а* и 10.37. Вероятность прямых переходов всегда выше вероятности непрямых переходов, при которых в фотовозбуждении (или в обратном процессе — рекомбинации) участвуют три частицы: фотон, электрон и фонон (или дефект решетки). Известно, что трехчастичные процессы имеют

значительно меньшую вероятность, чем парные взаимодействия. В таких, например, полупроводниках, как Ge и Si, оптические переходы являются непрямыми (см. рис. 10.34, *б*), т. е. происходят с участием решетки. Этим объясняется, почему такие полупроводники не могут быть эффективными эмиттерами вблизи красной границы: в данной области мал коэффициент поглощения света. В GaAs электроны в припороговой области возбуждаются в Г-минимум зоны проводимости (стрелка *1* на рис. 10.37) и термолизуются в нем. В области более высокой энергии квантов фотовозбуждение электронов распространяется на уровни, лежащие выше X-минимума (стрелка *2*). Такие «горячие» электроны вследствие более высокой плотности состояний в X-минимуме могут переходить в него и там термолизоваться.

Движение термолизованных электронов к поверхности эмиттера осуществляется за счет диффузии. Запишем систему из двух диффузионных уравнений для концентраций электронов n_X и n_Γ, в которые входят относительные числа электронов, термолизованных соответственно в X-минимуме (A_X) и Г-минимуме (A_Γ):

$$-D_X\frac{\partial^2 n_X}{\partial z^2}+\frac{n_X}{\tau_{X\Gamma}}=I(1-R_{св})A_X\alpha_{св}\exp(-\alpha_{св}z), \qquad (10.66)$$

$$-D_\Gamma\frac{\partial^2 n_\Gamma}{\partial z^2}+\frac{n_\Gamma}{\tau_{\Gamma v}}=\frac{n_X}{\tau_{X\Gamma}}+I(1-R_{св})A_\Gamma\alpha_{св}\exp(-\alpha_{св}z). \qquad (10.67)$$

Здесь z — расстояние вдоль эмиттера (см. рис. 10.35); $D_{X\Gamma}$ — коэффициент диффузии; $\tau_{X,\Gamma}$ — время релаксации при переходах электронов из X-минимума в Г-минимум; $\tau_{\Gamma v}$ — время рекомбинации (переход электронов из Г-минимума в валентную зону или на уровни ловушек); I — интенсивность падающего света; $R_{св}$ — коэффициент отражения света; $\alpha_{св}$ — коэффициент оптического поглощения.

Первый член в этих уравнениях характеризует скорость диффузии, второй — скорость ухода носителей заряда из соответствующего минимума. Член $n_X/\tau_{X\Gamma}$ определяет в первом уравнении скорость переходов электронов из X-минимума в Г-минимум, а во втором — скорость поступления электронов в Г-минимум. Непрямыми переходами из X-минимума непосредственно в валентную зону в уравнениях (10.66) и (10.67) пренебрегают. Решение этой системы уравнений в случае полубесконечного образца для плотности диффузионного тока, протекающего через область изгиба зон (при $z=0$), имеет вид

$$j_X=\frac{eI(1-R_{св})A_X}{1+1/\alpha_{св}L_X}, \qquad (10.68)$$

$$j_\Gamma=\frac{eI(1-R_{св})}{1+1/\alpha_{св}L_\Gamma}\left[A_\Gamma+\frac{A_X L_\Gamma}{\alpha_{св}L_X(L_X+L_\Gamma)(1+1/\alpha_{св}L_X)}\right], \qquad (10.69)$$

где $L_X=\sqrt{D_X\tau_{X\Gamma}}$ и $L_\Gamma=\sqrt{D_\Gamma\tau_{\Gamma v}}$ — диффузионные длины.

Вероятность выхода в вакуум электронов, достигших поверхности, зависит от их энергии и состояния поверхности. Обозначая эту вероятность через P, можно для каждого из минимумов опре-

делить квантовый выход Y:

$$Y_X = \frac{P_X j_X}{eI\,(1-R_{св})} = \frac{P_X A_X}{1+1/\alpha_{св}L_X}, \tag{10.70}$$

$$Y_\Gamma = \frac{P_\Gamma j_\Gamma}{eI\,(1-R_{св})} = \frac{P_\Gamma}{1+1/\alpha_{св}L_\Gamma}\left[A_\Gamma + \frac{A_X L_\Gamma}{\alpha_{св}L_X\,(L_\Gamma+L_X)\,(1+1/\alpha_{св}L_X)}\right]. \tag{10.71}$$

Энергетические спектры электронов фотоэлектронной эмиссии из Γ- и X-минимумов должны быть различными. Это позволяет разделить токи j_X, j_Γ и сравнить экспериментальные кривые $Y_X(h\nu)$, $Y(h\nu)$ с соответствующими теоретическими зависимостями, рассчитанными по формулам (10.70), (10.71) при некоторых выбранных значениях параметров P_X, P_Γ и L_X, L_Γ. Результаты такого сравнения для сколотого в вакууме монокристалла GaAs, легированного Zn (10^{19} см$^{-3}$) и покрытого слоем окиси цезия, приведены на рис. 10.38. Теоретические кривые рассчитаны при $P_X = 0{,}54$, $L_X = 0{,}03$ мкм, $P_\Gamma = 0{,}18$ и $L_\Gamma = 1{,}573$ мкм. Видно, что теория очень хорошо согласуется с экспериментом. Лишь в области энергий $h\nu > 2$ эВ экспериментальные значения Y_Γ превышают теоретические. Вероятно, при таких величинах $h\nu$ значительная часть электронов генерируется вблизи поверхности и выходит в вакуум, не успев термолизоваться. Вероятность выхода P_Γ для «горячих» электронов выше, чем для термолизованных.

Поверхностный s-слой, условно изображенный двумя вертикальными линиями на рис. 10.35, может представлять собой либо ориентированные диполи, например Cs—O (при монослойных покрытиях), либо тонкие полупроводниковые слои с определенными объ-

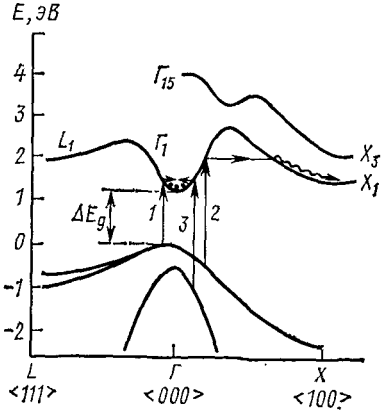


Рис. 10.37

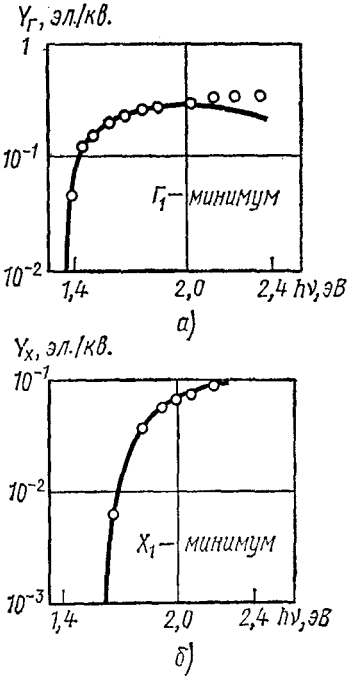


Рис. 10.38

емными свойствами, т. е. с некоторыми заданными значениями ширины запрещенной зоны, электронного сродства и работы выхода (при слоях толщиной в несколько десятков нанометров, значительно превышающих толщину монослоя). В последнем случае ввиду различной ширины запрещенной зоны у полупроводника — подложки и нанесенного на него слоя другого полупроводника (например, слоя Cs_2O толщиной 5—10 нм) может возникнуть гетеропереход (рис. 10.39). Окись цезия является полупроводником n-типа с концентрацией доноров порядка 10^{19} см$^{-3}$. Ширина запрещенной зоны у Cs_2O $\Delta E_g = 2$ эВ, работа выхода $e\varphi = 0{,}7$ эВ, электронное сродство $\chi = 0{,}45$ эВ. На границе GaAs и Cs_2O при этом возникает узкий промежуточный барьер треугольной формы с высотой около 1,1 эВ, вершину которого термолизованные электроны могут проходить за счет туннельного эффекта. Наличие такого барьера позволяет, в частности, объяснить перегиб на спектральных характеристиках фотоэлектронной эмиссии в области $h\nu \approx 1{,}1$ эВ ограничением ее порога высотой промежуточного барьера (рис. 10.40). В этом случае фотоэлектронную эмиссию при $h\nu > 1{,}1$ эВ можно рассматривать как надбарьерную эмиссию термолизованных электронов с больцмановским распределением по энергиям.

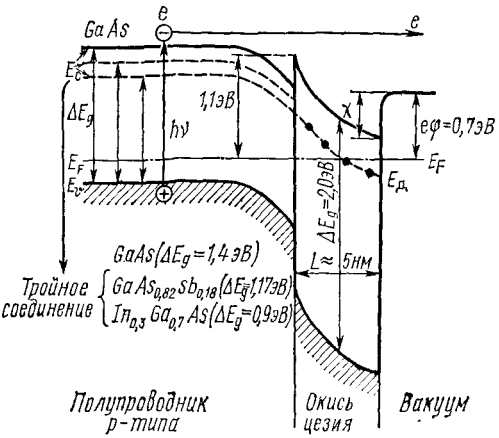


Рис. 10.39

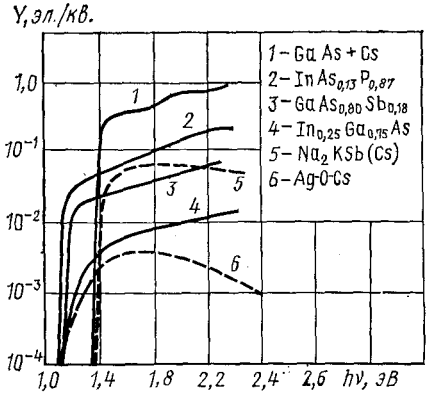


Рис. 10.40

Для получения фоточувствительности в более длинноволновой области используют полупроводники с меньшей, чем у GaAs, шириной запрещенной зоны. Например, применяют тройные соединения элементов III и V групп Периодической системы (GaAsP, InAsP, InGaP, InGaAsP и др.). Спектральные характеристики ряда таких эмиттеров с отрицательным электронным сродством приведены на рис. 10.40. Подобные фотокатоды обладают самой высокой интегральной чувствительностью (до 2000 мкА/лм), низкой собственной термоэлектронной эмиссией при комнатной температуре (порядка

$10^{-14}-10^{-16}$ А/см^2 *) и равномерной чувствительностью в широкой области длин волн вплоть до самого порога. Квантовый выход в припороговой области достигает нескольких процентов.

До появления фотоэмиттеров с отрицательным электронным сродством наиболее распространенными эффективными фотокатодами являлись: кислородно-серебряно-цезиевый (Ag—O—Cs), сурьмяно-цезиевый (Cs_3Sb), многощелочной (Na_2KSb), висмуто-серебряно-цезиевый (Cs_3Bi+Ag). Эти фотокатоды используют и в настоящее время. Наибольшей чувствительностью из обычных типов фотокатодов обладают многощелочные (400—600 мкА/л). Порог фотоэлектронной эмиссии у них соответствует $\lambda_0=800\div850$ нм, максимум чувствительности — $\lambda=500$ нм. Интегральная чувствительность кислородно-серебряно-цезиевых фотокатодов достигает 60—80 мкА/лм. Спектральная характеристика имеет два максимума: при $\lambda_1\approx700\div750$ нм и $\lambda_2\approx350$ нм. Красная граница для этого фотокатода находится при $\lambda_0=1200\div1400$ нм. Сурьмяно-цезиевый фотокатод имеет интегральную чувствительность до 100 мкА/лм, максимум чувствительности расположен при $\lambda_0=425\div475$ нм, а красная граница при $\lambda_0=700$ нм.

Для таких полупроводников, как Ge, Si, Te, B, CdS, CdSe, InSb, InSe, HgSe, HgTe и др., без специального снижения работы выхода электрона квантовый выход не превышает $10^{-4}-10^{-3}$ эл./кв. Зависимость $Y(h\nu)$ в припороговой области отличается от параболической и описывается выражением

$$Y(h\nu)=a(h\nu-h\nu_0)^m, \qquad (10.72)$$

где a и m — параметры, характерные для данного эмиттера.

В случае примесных полупроводников квантовый выход Y возрастает с увеличением концентрации примеси. Глубина выхода фотоэлектронов не превышает 5—10 нм. Максимум энергетического спектра обычно соответствует энергии 0,1—0,6 эВ, а энергетический спектр имеет более сложную форму, чем для металлов.

Фотоэлектронная эмиссия из диэлектриков. Фотоэлектронная эмиссия из диэлектриков обладает рядом особенностей. Наиболее исследована эмиссия из щелочно-галоидных соединений (NaCl, KCl, RbI и др.) и окислов щелочноземельных металлов (BaO, MgO и др.). Ширина запрещенной зоны у таких веществ составляет 5—12 эВ электрон-вольт, т. е. собственное поглощение лежит в ультрафиолетовой (УФ) области спектра или в вакуумном ультрафиолете. В видимой и УФ-области фототок наблюдается только с кристаллов, содержащих центры окраски (F-центры и т. п.). Значения квантового выхода Y в этой части спектра (область I на рис. 10.41) малы ($10^{-6}-10^{-4}$ эл./кв.). Фотоэлектроны появляются при фотоионизации F-центров, концентрация которых зависит от предварительной об-

*) Малые токи термоэлектронной эмиссии из $GaAs+Cs_2O$ и других полупроводниковых фотокатодов p-типа с отрицательным сродством объясняются тем, что при комнатной температуре в отсутствие освещения равновесная концентрация электронов в зоне проводимости мала (порядка 10^{-6} см^3 при концентрации акцепторов 10^{19} см$^{-3}$).

работки кристаллов (облучение УФ-светом, бомбардировка электронами и т. д.). В области экситонного поглощения (область *II* на рис. 10.41) квантовый выход достигает 10^{-4}—10^{-3} эл./кв. Механизм фотоэлектронной эмиссии в этой области состоит в ионизации *F*-центров экситонами, движущимися по кристаллу.

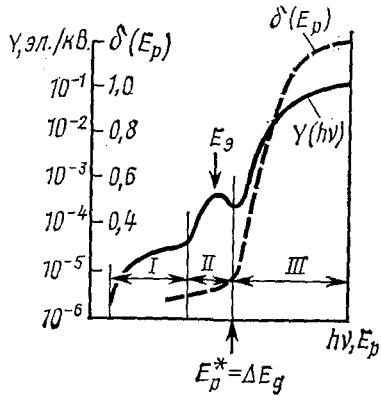


Рис. 10.41

Вероятность такого процесса намного выше вероятности прямой ионизации *F*-центра. При $h\nu > E_э$ (где $E_э$—энергия, достаточная для образования одного экситона) квантовый выход Y резко возрастает (до 0,1—0,5) за счет возбуждения фотоэлектронов из валентной зоны в зону проводимости на уровни с энергией $E \geqslant \chi$ (область *III* на рис. 10.41). Высокий квантовый выход фотоэлектронной эмиссии у щелочно-галоидных кристаллов связан, во-первых, с тем, что потери энергии при движении «горячих» электронов из объема к поверхности малы (из-за большой ширины запрещенной зоны и отсутствия электронов в зоне проводимости возможны лишь взаимодействия с фононами). Во-вторых, эти кристаллы, как правило, имеют низкие значения электронного сродства χ (0,1—1 эВ). В области $h\nu = 10 \div 20$ эВ на кривой $Y(h\nu)$ имеется ряд максимумов и минимумов, коррелирующих с ходом кривой оптического поглощения $\alpha_{св}(\nu)$. Это указывает на то, что фотоэлектронная эмиссия из диэлектриков определяется главным образом процессами фотовозбуждения электронов, а не процессами их выхода. Потери энергии резко возрастают при энергии «горячих» электронов $E > 2\Delta E_g$, так как в этом случае фотоэлектроны сами могут взаимодействовать с электронами валентной зоны. При $2\Delta E_g < h\nu < 2\Delta E_g + \chi$ такое рассеяние может лишь привести к уменьшению фототока, так как вместо одного быстрого электрона в зоне проводимости появятся два медленных электрона, не способных выйти в вакуум. При $2\Delta E_g + \chi < h\nu < 2(\Delta E_g + \chi)$ один из электронов сможет покинуть катод, а при $h\nu > 2(\Delta E_g + \chi)$ в вакуум могут выйти оба электрона. Эти особенности фотоэлектронной эмиссии наглядно проявляются в энергетических спектрах фотоэлектронов: при $h\nu > 2\Delta E_g$ в спектре резко уменьшается число быстрых электронов и увеличивается число медленных электронов. Аналогичное изменение спектра происходит и тогда, когда источником электронов становятся зоны, лежащие ниже валентной зоны.

Фотоэлектронную эмиссию из металлов, полупроводников и диэлектриков можно наблюдать также в рентгеновском диапазоне спектра. Фотоэлектроны могут вырываться жесткими квантами из различных оболочек атомов вплоть до *K*-оболочки. При заполнении вакансий, возникающих в низколежащих оболочках, происходит

испускание рентгеновских фотонов и оже-электронов (см. § 6.5). Облучение твердого тела квантами характеристического рентгеновского излучения используют в методе *электронной спектроскопии для химического анализа* (ЭСХА). Химический состав образцов определяют этим методом по измерению энергий фотоэлектронов $E = h\nu - E_K$ (или $h\nu - E_L$ и т. д.) с помощью электронных энергоанализаторов (см. гл. 2).

§ 10.8. ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

Энергетический спектр вторичных электронов. Испускание электронов из твердого (или жидкого) тела при бомбардировке пучком первичных электронов называют *вторичной электронной эмиссией* (ВЭЭ). Это явление, открытое Л. Остином и Г. Штарке (1902), представляет собой сложное наложение нескольких взаимосвязанных

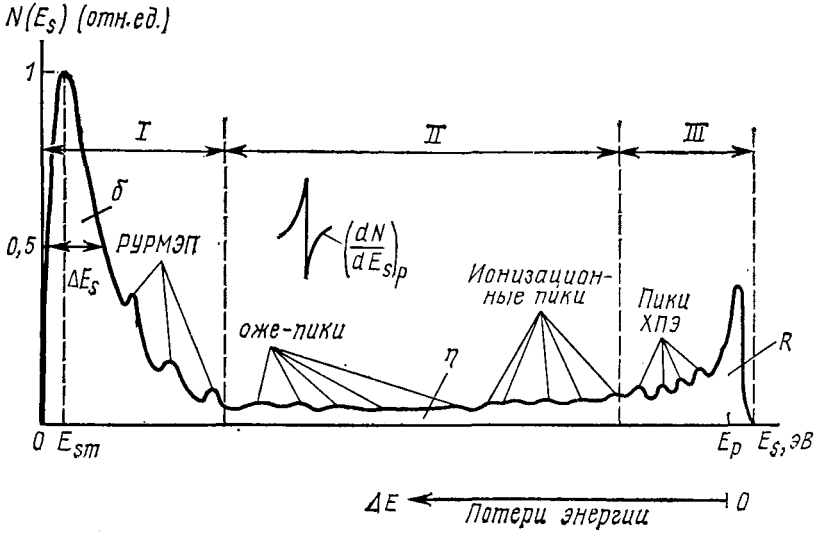


Рис. 10.42

процессов: упругого и неупругого рассеяния первичных электронов, возбуждения внутренних, истинно вторичных электронов, их движения к поверхности и выхода в вакуум. Сложный характер явления вторичной электронной эмиссии наглядно проявляется в энергетическом спектре $N(E_s)$ вторичных электронов (рис. 10.42). Такие спектры могут быть получены при помощи сферических анализаторов с задерживающим полем, а также анализаторов с отклонением электронов в электрических или магнитных полях (см. гл. 2). Как видно из рис. 10.42, спектр может быть разбит на три характерные области. При средних энергиях первичных электронов ($Ep = 100$ эВ $\div$ 1 кэВ) наибольшая доля в спектре приходится на медленные истинно вторичные электроны (область *I*). Отношение числа

этих электронов к числу первичных электронов, вызвавших эмиссию, называют *коэффициентом истинно вторичной эмиссии* и обозначают δ.

Области *II* и *III* относятся к неупруго и упруго отраженным первичным электронам. В качестве условной границы между областями *I* и *II* выбрано значение энергии вторичных электронов $E_s = 50$ эВ. Электроны с энергиями $0 < E_s < 50$ эВ считают истинно вторичными, а с энергиями $50\text{ эВ} < E_s < E_p$ — неупруго отраженными. Очевидно, такое разграничение имеет смысл лишь при энергии первичных электронов $E_p > 50$ эВ. *Коэффициент неупругого отражения* (КНО) η есть отношение числа электронов с энергией $E_s \geqslant 50$ эВ к числу первичных электронов. КНО обычно включает в себя и *коэффициент упругого отражения* (КУО) R — отношение числа электронов, отраженных без потерь энергии (или с очень малой потерей энергии, например меньшей 1 эВ), к числу первичных электронов. Это допустимо, поскольку при $E_p > 50$ эВ КУО не превышает 10%.

Слева от пика УОЭ, расположенного при $E_s = E_p$, имеется группа максимумов, соответствующая первичным электронам, испытавшим при взаимодействии с мишенью дискретные потери энергии, характерные для данного вещества. Это так называемые пики *характеристических потерь энергии*. Небольшие пики в областях *I* и *II* обусловлены электронами Оже (см. § 6.5), возникающими в случае заполнения вакансий в низколежащих зонах при переходах электронов из более высоколежащих зон. Для того чтобы эти пики (или перегибы) на кривой $N(E_s)$ были более заметными, эту кривую дифференцируют (см. § 2.4). В области *I* часть пиков обусловлена резонансным упругим рассеянием медленных электронов у порогов неупругих каналов (РУРМЭП).

Спектр истинно вторичных электронов имеет вид кривой с максимумом при некотором значении $E_s = E_{sm}$. Для металлов и полупроводников $E_{sm} = 1{,}5 \div 3{,}5$ эВ, причем наблюдается периодическая зависимость E_{sm} от атомного номера Z. Полуширина спектра $\Delta E_s = 3 \div 10$ эВ. Форма энергетического спектра истинно вторичных электронов $N(E_s)$, величины E_{sm} и ΔE_s у металлов практически не зависят от энергии первичных электронов при $E_p \geqslant 20$ эВ. При $E_p < 20$ эВ положение максимума E_{sm} сдвигается в сторону меньших энергий. При энергии E_p, меньшей работы выхода $e\varphi$, максимум истинно вторичных электронов исчезает, т. е. спектр состоит в основном из упруго отраженных электронов. Величину $E_p^* \approx e\varphi$ считают *порогом вторичной эмиссии* металлов.

У диэлектриков максимум энергетического спектра сдвинут в сторону меньших энергий (обычно $E_{sm} \approx 1$ эВ) и является более узким, чем у металлов ($\Delta E_s \approx 1{,}5 \div 3$ эВ). Таким образом, из металлов испускаются более «горячие» вторичные электроны, чем из диэлектриков. Порог собственной ВЭЭ из диэлектриков соответствует $E_p^* \approx \Delta E_g$, где ΔE_g — ширина запрещенной зоны, т. е. он связан с возбуждением электронов из валентной зоны. При $E_p < \Delta E_g$ спектр состоит в основном из электронов с энергией, близкой к E_p. У ще-

лочно-галоидных кристаллов, характеризующихся малым электронным сродством χ, начало резкого роста коэффициента истинно вторичной эмиссии δ совпадает с границей собственного оптического поглощения $\alpha_{св}(h\nu)$ и началом резкого роста квантового выхода фотоэлектронной эмиссии $Y(h\nu)$ (см. рис. 10.41).

Так же как при фотоэлектронной эмиссии, при бомбардировке медленными электронами ($E_p < \Delta E_g$) окрашенных кристаллов, содержащих F-центры, можно наблюдать ВЭЭ с уровней F-центров. Этот случай соответствует не собственной, а «примесной» вторичной электронной эмиссии из диэлектриков.

Коэффициент ВЭЭ на отражение σ есть сумма коэффициентов истинно вторичной эмиссии δ и неупругого отражения η:

$$\sigma = \delta + \eta. \tag{10.73}$$

В случае ВЭЭ, наблюдаемой с обратной стороны мишени, т. е. при прострелe тонких пленок, коэффициент ВЭЭ обозначают Σ. Он складывается из коэффициента истинно вторичной эмиссии Δ и коэффициента электронной «прозрачности» пленки D:

$$\Sigma = \Delta + D. \tag{10.74}$$

Так же как и при ВЭЭ на отражение, считается, что все электроны с энергиями $E_p \geqslant E_s \geqslant 50$ эВ являются неупруго рассеянными первичными электронами. Именно они определяют величину коэффициента D. При $\Delta \gg D$ $\Sigma \approx \Delta$ (см. рис. 10.53).

Статистика вторичной электронной эмиссии. Коэффициент ВЭЭ (так же как и другие коэффициенты ВЭЭ на отражение и прострел) представляет собой статистическую величину — средневзвешенное по большому числу актов эмиссии:

$$\sigma = \sum_{N_s}^{N_{sm}} N_s P_N \Big/ \sum_{N_s}^{N_{sm}} P_N = \sum_{N_s}^{N_{sm}} N_s P_N, \tag{10.75}$$

где $N_s = 0, 1, 2, 3, \ldots, N_{sm}$ — число электронов, испускаемых поверхностью в каждом отдельном акте эмиссии (при попадании на мишень одного первичного электрона); P_N — вероятность вылета N_s электронов в одном акте эмиссии при заданной энергии первичного электрона E_p и заданном угле φ падения электрона на мишень.

В разных актах испускается различное число электронов N_s. Верхний предел в сумме (10.75) при конечном значении E_p не может равняться бесконечности. Он определяется максимальным числом электронов N_{sm}, которое может быть испущено из данного вещества при заданной энергии первичного электрона. Обычное определение коэффициента ВЭЭ σ (или Σ) как среднего числа вторичных электронов, приходящихся на один первичный электрон,

$$\sigma = N_s/N_p = i_s/i_p \tag{10.76}$$

(где N_s и N_p — число вторичных и первичных электронов, вылетающих из мишени или падающих на нее в единицу времени соответственно) справедливо лишь до тех пор, пока N_p велико ($N_p \gg 1$).

При $N_p \to 1$ понятие коэффициента ВЭЭ теряет смысл. В этом случае явление испускания вторичных электронов характеризуют распределением вероятностей P_N эмиссии N_s вторичных электронов. Это распределение принято называть *амплитудным распределением актов* ВЭЭ или *статистикой* ВЭЭ. Статистика ВЭЭ в принципе позволяет получить больше сведений как о механизме ВЭЭ, так и о свойствах эмиттера, чем измерения средних значений N_s. Исследования показали, что статистика ВЭЭ при малых энергиях первичных электронов ($E_p \leqslant 200$ эВ) подчиняется *распределению Пуассона*:

$$P_N = \frac{\sigma^{N_s} e^{-\sigma}}{N_s!}, \tag{10.77}$$

а при $E_p > 200$ эВ отличается от этого закона: для больших N_s ($N_s > 4 \div 5$) экспериментальные значения P_N превышают пуассоновские.

Величина математического ожидания квадрата отклонения от среднего значения называется *дисперсией* D_s данного распределения. В случае распределения Пуассона

$$D_s = \sigma = \sum_{N_s} P_{N_s} (N_s - \langle N_s \rangle)^2 = \sum_{N_s} P_{N_s} N_s = \langle N_s \rangle. \tag{10.78}$$

Таким образом, коэффициент ВЭЭ σ равен математическому ожиданию величины N_s или моменту первого порядка распределения $P(N_s)$. Величины P_{N_s} можно определить по флуктуациям вторичного тока. Согласно Шоттки, флуктуации тока термоэлектронной эмиссии, не ограниченного объемным зарядом, определяются соотношением

$$\langle (I_T - i_T)^2 \rangle = \langle \Delta i_T^2 \rangle = 2ei_T \Delta\nu, \tag{10.79}$$

где I_T, i_T — мгновенное и соотвественно среднее значения термотока; $\Delta\nu$ — полоса частот контура, присоединенного к диоду с термокатодом.

Это соотношение получено в предположении, что каждый из термоэлектронов эмиттируется независимо друг от друга. При ВЭЭ в каждом элементарном акте может испускаться не один, а группа из N_s электронов с зарядом eN_s, и выражение (10.79) принимает вид

$$\langle (I_{sN} - i_{sN})^2 \rangle = \langle \Delta i_{sN}^2 \rangle = 2eN_s i_{sN} \Delta\nu, \tag{10.80}$$

где I_{sN} и i_{sN} — мгновенное и среднее значения вторичного тока.

Группе из N_s электронов соответствует вторичный ток

$$i_{sN} = P_{N_s} N_s i_p \tag{10.81}$$

(здесь i_p — первичный ток).

Подставляя (10.81) в (10.80) и суммируя по всем возможным значениям N_s, получим выражение для квадрата флуктуаций вторичного тока:

$$\langle (I_{sm} - i_{sm})^2 \rangle = \langle \Delta i_{sm} \rangle^2 = \sum_{N_s} \langle (I_{sN} - i_{sN})^2 \rangle = 2ei_p \Delta\nu \sum_{N_s=0}^{N_{sm}} N_s^2 P_N. \tag{10.82}$$

Таким образом, значения флуктуаций тока ВЭЭ, а следовательно, и шума при ВЭЭ определяются моментом второго порядка распределения P_{N_s}. Флуктуации тока ВЭЭ принято характеризовать величиной

$$\varkappa_s = i_{\mathrm{T}m}/i_{sm}, \tag{10.83}$$

где $i_{\mathrm{T}m}$—ток насыщения термодиода, дающего такую же мощность дробового шума, что и прибор с током ВЭЭ i_{sm}. Приравняв (10.79) и (10.82), получим

$$(i_{\mathrm{T}m}/i_p) = \sum_{N_s=0}^{N_{sm}} N_s^2 P_{N_s}. \tag{10.84}$$

Для связи измеряемых на опыте величин (σ, $\varkappa_s$) с искомыми (P_{N_s}) можно написать следующие уравнения:

$$\sum_{N_s} p_{N_s} = 1, \tag{10.85}$$

$$\sum_{N_s} N_s P_{N_s} = \sigma, \tag{10.86}$$

$$\sum_{N_s} N_s^2 P_{N_s} = \varkappa_s \sigma. \tag{10.87}$$

При $N_s \leqslant 2$ система этих уравнений позволяет определить вероятности P_0, P_1 и P_2, например, при достаточно малых и высоких значениях E_p, т. е. когда коэффициент σ мал. При $N_s > 2$ уравнения (10.85)—(10.87) дают возможность найти лишь нижний предел для максимального числа вторичных электронов N_{sm}, освобождаемых одним первичным. В таких случаях вероятности измеряют методами счета отдельных электронов с помощью полупроводниковых счетчиков. Статистика ВЭЭ может быть исследована также с помощью электронной бомбардировки заряженной малой частицы вещества, «подвешенной» электрическим полем между обкладками вакуумного конденсатора Миллекена.

При ВЭЭ из полупроводников с отрицательным электронным сродством в вакуум выходят не только «горячие», но и термолизованные («холодные») электроны. Статистика ВЭЭ «холодных» электронов должна отличаться от амплитудных распределений P_{N_s} при эмиссии «горячих» электронов: она должна быть подобна шоттковским флуктуациям тока при термоэлектронной эмиссии, поскольку при диффузии электронов к поверхности каждый вторичный электрон испускается независимо один от другого, а не «пачками» по N_s штук, как при ВЭЭ из веществ с положительным электронным сродством.

Временна́я дисперсия ВЭЭ. Протекание ВЭЭ во времени характеризуется *временно́й дисперсией ВЭЭ*, т. е. временны́м распределением актов вылета вторичных электронов. Обычно предполагается, что распределение представляет собой гауссовскую кривую с полушириной $\Delta\tau_s \leqslant 10^{-12}$ с, по порядку совпадающей с временем термолизации «горячих» носителей заряда. Интервал времени τ_s между началом возбуждения и максимумом кривой распределения называется

временем задержки или *временем запаздывания ВЭЭ*. Для основной группы истинно вторичных электронов это есть время, требуемое для установления равновесной функции распределения внутренних вторичных («горячих») электронов по энергиям. Это время оказывается меньше или порядка 10^{-14} с.

Время задержки τ_s можно оценить из элементарных соображений, зная эффективную глубину выхода истинно вторичных электронов λ_δ и наиболее вероятную скорость движения внутренних вторичных электронов $\tilde{v}_s = (2E_{sm}/m_e)^{1/2}$. Оценка дает величину τ_s порядка 10^{-14}—10^{-13} с. Время, необходимое для возбуждения внутренних вторичных электронов, еще меньше (порядка 10^{-16}—10^{-15}). В случае эмиссии термолизованных электронов из веществ с отрицательным электронным сродством время затухания эмиссии τ_s после выключения возбуждения определяется временем жизни электронов в зоне проводимости $\tau = \Lambda_n^2/D_e$, где Λ_n—диффузионная длина; $D_e = \mu_e kT/e$—коэффициент диффузии; μ_e—подвижность электронов. Например, для GaP ($\mu_e = 200$ см^2/(В·с)) при $T = 300$ К коэффициент диффузии $D_e = 5$ см^2/с. Отсюда при $\Lambda_n = 0{,}2$ мкм время затухания эмиссии $\tau_s = \tau = 10^{-10}$ с. Для Si ($\mu_e = 1000$ см^2/(В·с)) при $T = 300$ К коэффициент диффузии $D_e = 25$ см^2/с. Отсюда для $\Lambda_n = 5$ мкм получим $\tau_s = \tau = 10^{-8}$ с. Для более детального рассмотрения частотных характеристик эмиттеров необходимо иметь данные о способе их возбуждения (на отражение или прострел) и размерах образцов, однако общий вывод состоит в том, что ВЭЭ термолизованных электронов более инерционна, чем эмиссия «горячих» электронов.

Пространственное распределение вторичных электронов. Распределение медленных истинно вторичных электронов по углам вылета ϑ для поликристаллических мишеней с гладкой поверхностью описывается косинусоидальным законом:

$$(\Delta i_s(\vartheta)/\Delta\vartheta) \backsim \cos\vartheta, \qquad (10.88)$$

где ϑ—угол вылета вторичного электрона, отсчитываемый от нормали к поверхности (рис. 10.43, *а*).

Для монокристаллов полярные диаграммы углового распределения электронов обладают заметной тонкой структурой, максимумы которой соответствуют кристаллографическим направлениям $\langle hkl \rangle$ с плотной упаковкой (рис. 10.43, *б*). Испускание повышенного числа медленных электронов в этих направлениях свидетельствует о том, что пространственное распределение возбуждения внутренних вторичных электронов в монокристаллической мишени является неравномерным. Причина заключается в дифракции первичных электронов на атомах различных плоскостей монокристалла. Расчет, основанный на так называемой *динамической теории дифракции*, показывает, что потоки упруго отраженных электронов, движущиеся вдоль атомных рядов с плотной упаковкой, создают на своем пути к поверхности вторичные электроны, выходящие в вакуум преимущественно в тех же направлениях, что и первичные упруго и неупруго рассеянные электроны. Та же причина обусловливает появление наиболее заметной тонкой структуры, интенсивность которой зави-

сит от температуры, и на других основных характеристиках ВЭЭ из монокристаллов: $R(E_p)$, $\eta(E_p)$, $\sigma(E_p)$, $R(\varphi)$, $\eta(\varphi)$, $\sigma(\varphi)$, $\delta(\varphi)$. Для примера на рис. 10.44, *б* приведена зависимость коэффициента ВЭЭ δ от угла φ падения пучка первичных электронов на поверхность для грани (111) монокристалла кремния при $E_p = 2$ кэВ. Для поликристаллических или аморфных мишеней зависимость $\delta(\varphi)$

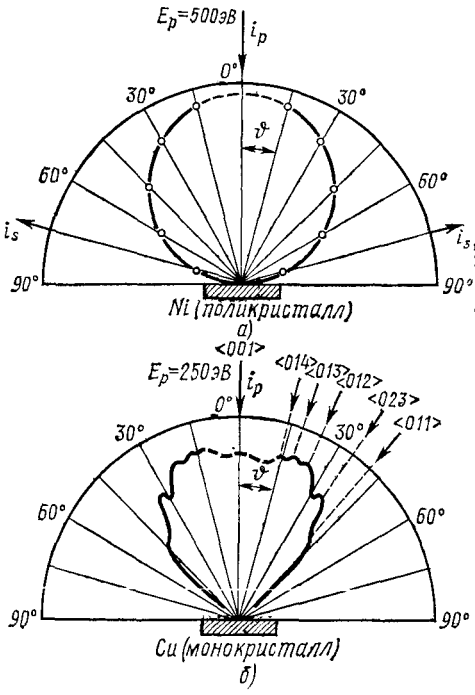


Рис. 10.43

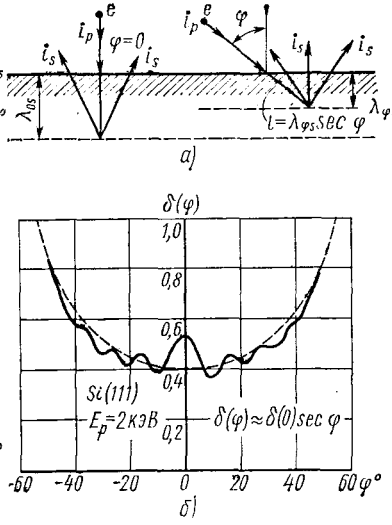


Рис. 10.44

имеет вид плавно возрастающей кривой. Для многих металлов плавный ход угловой зависимости $\delta(\varphi)$ в области небольших энергий E_p описывается эмпирической формулой

$$\delta = F \exp(-\beta \cos\varphi)\left(1 + \frac{\beta}{3}\cos\varphi + \frac{\beta^2}{10}\cos^2\varphi + \ldots\right), \quad (10.89)$$

где F и β — постоянные для данного вещества.

Рост δ при увеличении φ связан с уменьшением толщины слоя $\lambda_{\varphi s}$, в котором возбуждаются и из которого выходят внутренние вторичные электроны. С уменьшением $\lambda_{\varphi s}$ вероятность выхода вторичных электронов возрастает (рис. 10.44, *а*).

Зависимость коэффициентов упругого и неупругого отражения электронов от энергии первичных электронов E_p и атомного номера элемента Z. Типичные зависимости коэффициента неупругого отражения от энергии первичных электронов $\eta(E_p)$ приведены на рис. 10.45. На рис. 10.46 приведена зависимость $\eta(Z)$. Коэффициент

упругого отражения имеет наиболее высокие значения при малых энергиях электронов. У чистых металлических поверхностей и элементарных полупроводников (Ge, Si и др.) максимальные значения коэффициента упругого отражения (КУО) $R_m = 0{,}1 \div 0{,}35$ в области энергий $E_p = 3 \div 10$ эВ. В случае диэлектриков с малым электронным сродством (NaCl, KCl, MgO, BaO и др.) коэффициент КУО

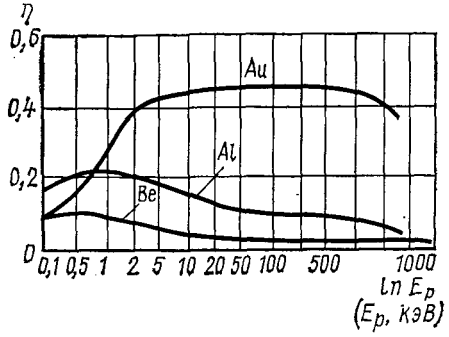


Рис. 10.45

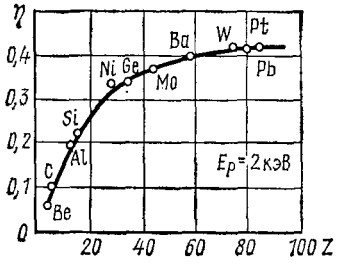


Рис. 10.46

выше, чем у металлов ($R_m \approx 0{,}5 \div 0{,}8$). При снижении потенциального барьера *1* за счет напыления на поверхность металла или полупроводника мономолекулярных слоев полярных молекул BaO либо атомов Cs КУО резко возрастает.

Вслед за максимумом на кривой $R(E_p)$, всегда расположенном при малых энергиях, КУО с ростом E_p падает, причем на спадаю-

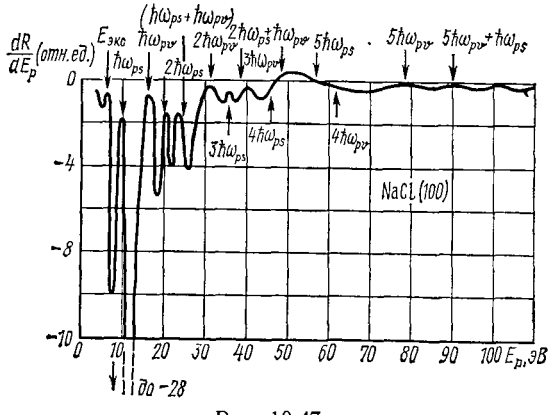


Рис. 10.47

щем участке обнаруживается ряд особенностей (ступеньки, максимумы), часть из которых даже для монокристаллов имеет недифракционную природу. Для более детального выявления этих особенностей и получения *энергетической зависимости спектральной плотности упруго отраженных электронов* обычно вместо кривой $R(E_p)$ записывают ее производную по энергии, т. е. кривую $dR(E_p)/dE_p$

(рис. 10.47). На этом рисунке стрелками показаны теоретические значения положения резонансов, соответствующих различным модам (однократным, кратным и гибридным) плазменных колебаний валентных электронов в хлористом натрии ($\hbar\omega_{ps}$ — поверхностный плазмон, $\hbar\omega_{pv}$ — объемный плазмон). Стрелка $E_э$ соответствует известному из литературы положению экситонного пика поглощения света в NaCl, лежащему в вакуумном ультрафиолетовом диапазоне. Область резкого спада dR/dE_p вблизи $E_p \approx 10$ эВ соответствует области собственного оптического поглощения кристалла NaCl и порогу собственной вторичной электронной эмиссии (см. рис. 10.41).

В число упруго отраженных электронов в случае монокристаллических мишеней входят как электроны, когерентно рассеянные поверхностными и приповерхностными атомами кристаллической решетки, так и фон некогерентного рассеяния. Когерентные электронные волны, интерферируя в пространстве перед мишенью, создают дифракционное изображение поверхности мишени. На явлении *дифракции медленных* ($E_p = 50 \div 150$ эВ) *электронов* (ДМЭ) основан один из наиболее прямых методов исследования кристаллической структуры поверхностей твердых тел.

Дебройлевская длина волны электрона $\lambda_e \approx (150/E_p)^{1/2}$, т. е. в указанном диапазоне энергий $\lambda_e \sim 0{,}1$ нм. Длина когерентного рассеяния электронов с такой энергией в твердом теле не превышает 0,5—1 нм (одного-двух атомных слоев). Основной вклад в интенсивность рефлексов, наблюдаемых обычно на сферическом (или плоском) люминесцирующем экране (см. § 2.3, рис. 2.10), при ДМЭ дает практически самый верхний атомный слой. Сильное рассеяние медленных электронов поверхностью твердого тела обусловливает высокую чувствительность метода ДМЭ.

Пики и особенности на кривых $R(E_p)$ и dR/dE_p для поликристаллических и аморфных образцов, а также ряд максимумов для монокристаллов не могут быть объяснены явлением ДМЭ, поскольку положение таких пиков и их интенсивность не зависят от температуры, угла φ падения электронов на поверхность и проявляются одинаково у поликристаллов и различных граней монокристаллов. Наиболее вероятной причиной появления тонкой структуры недифракционного характера на кривых $R(E_p)$ при малых E_p является *резонансное упругое рассеяние медленных электронов у порогов* неупругих каналов (РУРМЭП). Этот не известный ранее тип упругого рассеяния медленных электронов (Н. П. Бажанова, С. А. Фридрихов, 1976) связан с образованием в приповерхностной области твердых тел при электронной бомбардировке сравнительно долгоживущих комплексов из заторможенного электрона и квазичастиц твердого тела, таких, как плазмон, экситон и др. Увеличение сечения упругого рассеяния при определенных энергиях первичных (рис. 10.47) или вторичных E_p (см. рис. 10.42) электронов происходит вблизи порогов неупругих каналов (коллективных и одночастичных — типа экситонных), когда в результате влияния открытия неупругого канала на упругое рассеяние (например, из-за виртуального испускания плазмонов) возникают сравнительно долгоживущие квазистационар-

ные состояния, которые условно можно трактовать как новые квазичастицы твердого тела: 1) электрон + плазмон; («плазмоний»); 2) электрон + экситон («экситоний») и т. п. В этом и проявляется механизм РУРМЭП. Изменение импульса электрона при его отражении от мишени происходит при взаимодействии электрона с кристаллическим потенциалом ионов решетки или в поле отдельного иона (потенциальное рассеяние) *).

В области средних энергий электронов (0,1 — 10 кэВ) наблюдается практически монотонное уменьшение КУО по закону

$$R(E_p) = CE_p^{-m}, \tag{10.90}$$

где C и m — постоянные, характерные для данного материала ($C \approx 5 \div 8$, $m = 1{,}1 \div 0{,}72$).

У металлов и элементарных полупроводников на общем фоне спада кривой $R(E_p)$ обнаруживается широкий максимум при $E_p \approx Z^2/8$, где E_p — энергия первичных электронов, кэВ; Z — атомный номер элемента (А. Р. Шульман, Ю. А. Морозов, 1964). Природу этого максимума можно объяснить из рассмотрения квантовомеханического рассеяния электронных волн на отдельных атомах, поскольку аналогичная особенность в сечении упругого рассеяния наблюдается и в парах металлов. Большая полуширина максимума при $E_p = Z^2/8$ ($\Delta E_p = 0{,}1 \div 0{,}6$ кэВ) обусловлена малым временем жизни $\tau_м$ *метастабильной системы нейтральный атом + первичный электрон* с большой положительной энергией (согласно соотношению неопределенностей $\Delta E_p \sim \hbar/\tau_м$).

Монотонный спад R с повышением E_p связан как с возрастанием роли неупругого рассеяния при одновременном уменьшении полного сечения упругого рассеяния, так и с ростом дифференциального сечения упругого рассеяния в прямом направлении и уменьшением обратного рассеяния. Расчет дифференциального сечения упругого отражения электронов с помощью теории возмущений (см. § 3.15) в первом борновском приближении для кулоновского поля ядра $U(r) = -Ze^2/r$ приводит к выражению, совпадающему с классической формулой Резерфорда для упругого рассеяния альфа-частиц:

$$(d\sigma_e/d\Omega) = (Ze^2/2m_e v_p^2)^2 \sin^{-4}(\vartheta/2), \tag{10.91}$$

или

$$(d\sigma_e/d\Omega) = (Z^2e^4/16E_p^2)\,\mathrm{cosec}^4(\vartheta/2), \tag{10.92}$$

где $d\Omega$ — элемент телесного угла; v_p — скорость первичного электрона.

При $E_p \to 0$ и $\vartheta \to 0$ сечение рассеяния, определяемое этой формулой, стремится к бесконечности. Это означает, что пользоваться формулой (10.92) при малых E_p и ϑ нельзя. Рассмотрение условия применимости данной формулы приводит к неравенствам

$$\hbar v_p \gg Ze^2 \tag{10.93}$$

---

*) Строгая теория РУРМЭП основана на квантовой электродинамике (теории поля), она весьма сложна и поэтому здесь не обсуждается.

или

$$E_p \gg [Z^2e^4m_e/(2\hbar^2)] = 13{,}5Z^2. \qquad (10.94)$$

Смысл этих неравенств состоит в том, что энергия воздействующего на атом первичного электрона должна быть намного больше энергии атомных электронов. Энергия

$$E_p = (E_p)_{\text{гр}} = 13{,}5Z^2, \qquad (10.95)$$

соответствующая по порядку величины энергии атомных электронов, является некоторой *граничной энергией*. Энергия E_p в формулах (10.94) и (10.95) выражается в электрон-вольтах. Для $Z = 1$ энергия $(E_p)_{\text{гр}}$ совпадает с энергией ионизации E_i атома водорода (см. § 3.12 и 6.1). Так как E_i (эВ) $\approx 13Z$, то $(E_p)_{\text{гр}} \approx ZE_i$. Это означает, что энергия, начиная с которой применимо первое приближение Борна, т. е. граница между «средними» и «высокими» значениями E_p, зависит от Z. Например, для Be ($Z = 4$) $(E_p) \approx 200$ эВ, для Ni ($Z = 28$) $(E_p)_{\text{гр}} \approx 10$ кэВ, а для Pb ($Z = 82$) $(E_p)_{\text{гр}} \approx 90$ кэВ. Следовательно, во всем существенном для эмиссионной электроники диапазоне энергий электронов для элементов со средними и высокими значениями Z условие (10.94) не выполняется. Поэтому для достаточно корректного теоретического описания процесса упругого рассеяния при средних энергиях электронов (1—10 кэВ) следует использовать второе приближение теории возмущений (см. § 3.15).

Неприменимость формулы (10.92) при $\vartheta \to 0$ связана с тем, что при малых ϑ (на классическом языке это означает слабые столкновения с большими «прицельными» расстояниями) необходимо учитывать экранирование ядра внешней электронной оболочкой. При этом потенциальная энергия взаимодействия

$$U(r) = -(Ze^2/r)\exp(-r/r_э), \qquad (10.96)$$

где $r_э$ — радиус экранирования.

В этом случае

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \frac{4Z^2e^4m_e^2}{[8m_eE_p\sin^2(\vartheta/2) + \hbar^2/r_э]^2}. \qquad (10.97)$$

При условии $8m_eE_p\sin^2(\vartheta/2) \gg \hbar^2/r_э$ выражение (10.97) переходит в формулу Резерфорда (10.92). При $\vartheta \to 0$ формула (10.97) в отличие от (10.92) дает конечное значение сечения рассеяния. Интегрирование (10.97) по углам показывает, что для достаточно быстрых электронов (при $E_p \gg \hbar^2/8m_er_э^2$) полное сечение упругого отражения электронов обратно пропорционально энергии:

$$\sigma_e(E_p) = 2\pi r_э^2Z^2e^4m_e/\hbar^2E_p. \qquad (10.98)$$

С учетом (10.95) это выражение можно записать в виде

$$\sigma_e(E_p) = 4\pi r_э^2(E_p)_{\text{гр}}/E_p. \qquad (10.99)$$

Поскольку борновское приближение строго справедливо лишь при $E_p \gg (E_p)_{\text{гр}}$, из (10.99) следует, что сечение упругого отражения

электронов σ_e значительно меньше геометрического сечения сферического рассеивающего центра с радиусом $r_э$. Из (10.99) видно, что $\sigma_e \backsim E_p^{-1}$. Этот вывод теории качественно согласуется с эмпирической формулой (10.90) для $R(E_p)$.

В то время как зависимость КУО монотонно спадает с ростом E_p, за исключением области малых значений E_p и области, где энергия первичных электронов (в кэВ) $E_p \approx Z^2/8$, коэффициент неупругого отражения электронов (КНО) η для большинства металлов, полупроводников и диэлектриков возрастает с повышением E_p до $E_p \approx \approx 0{,}5 \div 1$ кэВ. В случае нормального падения электронов на поверхность любого вещества значение η при любой энергии электронов не превышает примерно 0,5 (см. рис. 10.46). Величина КНО определяется атомным номером элемента Z (см. рис. 10.47), а для соединений — эффективным атомным номером:

$$Z_{эфф} = \sum_i n_i A_i Z_i \Big/ \sum_i n_i A_i, \qquad (10.100)$$

где A_i и Z_i — соответственно атомные веса и порядковые номера i-х атомов в соединении, содержащем n_i атомов данного сорта.

Коэффициент η зависит от угла падения φ электронов на поверхность мишени, возрастая с увеличением φ. Чем меньше Z, тем эта зависимость сильнее. Такая зависимость $\eta(\varphi)$, вероятно, связана с тем, что для легких элементов вследствие неизотропного (вытянутого в направлении первичного пучка) распределения неупруго рассеянных электронов по углам ϑ (*«малоугловое» рассеяние*) поворот первичного пучка относительно нормали к поверхности на угол φ приводит к росту η не только за счет уменьшения глубины выхода неупруго рассеянных электронов, но и за счет изменения направления их движения. В веществах с большим атомным номером Z более вероятно *многократное*, почти *диффузное рассеяние* первичных электронов. Это обусловливает более слабую зависимость $\eta(\varphi)$, так как в данном случае играет роль лишь уменьшение глубины выхода электронов. Зависимость $\eta(\varphi)$ может быть аппроксимирована формулой, подобной (10.89) для коэффициента ВЭЭ δ:

$$\ln \eta = \ln B - \beta \cos^m \varphi, \qquad (10.101)$$

где B — постоянная для конкретного вещества. Показатель степени m при $E_p > 0{,}3$ кэВ для легких элементов и элементов со средними значениями Z (Be, Al, Ti, Ni, Ag) близок к единице, а для тяжелых элементов (Ba, Pb) он равен 0,6—0,8 в зависимости от E_p. Однако при $E_p < 0{,}3$ кэВ зависимость $\eta(\varphi)$ для тяжелых элементов сильнее, чем для легких (например, для Pb сильнее, чем для Be).

Величина коэффициента неупругого отражения электронов η не зависит от температуры мишени и изменения агрегатного состояния мишени при плавлении или затвердевании. Это свидетельствует о том, что неупругое рассеяние первичных электронов, определяющее коэффициент η, происходит на отдельных атомах решетки. В то же время детальные исследования показывают, что у монокристаллических мишеней коэффициент η для некоторых граней может быть заметно

выше, чем у поликристаллических мишеней. Например, для граней (100), (111) и (110) вольфрама $\eta \approx 0{,}55 \div 0{,}6$, а для поликристаллического вольфрама $\eta \approx 0{,}4$.

Согласно теории неупругого отражения электронов коэффициент η можно приближенно представить в виде суммы двух членов:

$$\eta = \eta_1 + \eta_\infty, \tag{10.102}$$

где η_1 соответствует *однократному рассеянию* первичного электрона на атоме, а η_∞—*многократному рассеянию*.

Были получены следующие выражения для η_1 и η_∞:

$$\eta_1 \approx \frac{Z(1-\ln 2)}{16 \ln (2E_p/E_i)}, \tag{10.103}$$

$$\eta_\infty \backsim Z^{1/3} E_p^{1/2}. \tag{10.104}$$

Эти формулы качественно согласуются с экспериментальными кривыми $\eta(E_p)$ и $\eta(Z)$ (см. рис. 10.46 и 10.47), если считать, что в области средних энергий вклад в η дает в основном η_∞, а в области высоких энергий—η_1. Вычисление дифференциального сечения неупругого отражения электронов показывает, что $(d\sigma_n/d\Omega) \backsim Z$, в то время как в случае упругого отражения $(d\sigma_e/d\Omega) \backsim Z^2$. Вследствие этого упругое рассеяние для более тяжелых атомов в области высоких значений E_p ($E \gtrsim 10$ кэВ) преобладает над неупругим. Для легких атомов вероятности упругого и неупругого столкновений электрона с атомом близки друг к другу, если электрон обладает энергией, достаточной для неупругого столкновения.

Средний угол отклонения первичного электрона при однократном рассеянии определяется формулой

$$\langle \vartheta_1 \rangle = 3{,}7 Z^{1/3} E_p^{-1/2}, \tag{10.105}$$

где ϑ выражена в рад, а E_p в эВ. Например, для $E_p = 20$ кэВ и $Z = 29$ (медь) средний угол отклонения $\langle \vartheta_1 \rangle \approx 4{,}5$ град $\approx 0{,}08$ рад, а наиболее вероятный угол отклонения $\vartheta_1 = \langle \vartheta_1 \rangle / \sqrt{3} \approx 2{,}6$ град $\approx$ $\approx 0{,}05$ рад. При многократном (диффузном) рассеянии, если число актов рассеяния $n \gtrsim 20$, то угловое распределение электронов $N(\vartheta)$ становится близким к нормальному распределению (кривой Гаусса):

$$N(\vartheta) \backsim \exp(-\vartheta^2/\langle \vartheta^2 \rangle), \tag{10.106}$$

где $\langle \vartheta^2 \rangle$—среднеквадратичный угол отклонения. Для $n = 20 \pm 5$ наиболее вероятный угол рассеяния достигает 20°. При этом полярная диаграмма $I_\eta(\vartheta)$, характеризующая интенсивность рассеяния электронов на единицу телесного угла, приближается к косинусоидальному распределению, что согласуется с экспериментально полученными кривыми $I_\eta(\vartheta)$ (см. рис. 10.43).

Таким образом, имеется много общего между упругим и неупругим рассеянием электронов на отдельных атомах и твердотельной (или жидкой) мишени. Специфика твердого тела проявляется в более высокой плотности вещества ρ, а также в том, что для твердого тела характерны коллективные эффекты, в частности возбуждение

колебаний электронной плазмы (*поверхностные* $\hbar\omega_{ps}$ и *объемные* $\hbar\omega_{pv}$ *плазмоны*). При этом в области малых углов рассеяния ϑ преобладает плазменный характер потерь, а при бо́льших углах ϑ возрастает сечение рассеяния за счет одночастичных возбуждений.

Закон торможения первичных электронов. С помощью теории возмущений (см. § 3.15) можно показать, что тормозная способность среды по отношению к движущемуся в ней быстрому электрону с энергией (в эВ) $E_p \geqslant ZE_i \approx 13Z^2$ выражается формулой, называемой *законом торможения Бете:*

$$-\frac{dE}{dz} = \frac{2\pi e^4 NZ}{E} \ln \frac{E}{\langle E_i \rangle}, \tag{10.107}$$

где (dE/dz) — энергия, теряемая быстрым (но нерелятивистским) электроном на единице пути; N — число атомов в единице объема; $\langle E_i \rangle$ — средняя энергия возбуждения атома, или «средний ионизационный потенциал» ($\langle E_i \rangle \approx 13Z$), эВ.

Так как

$$NZ = N_A \rho Z/A, \tag{10.108}$$

где N_A — число Авогадро; ρ — плотность вещества; A — атомный вес, то из (10.108) следует, что тормозная способность среды пропорциональна ее плотности (множитель Z/A монотонно убывает от 0,5 для $Z=2$ до 0,39 для $Z=92$, т. е. практически остается постоянным; лишь для водорода $Z/A=1$). Выражение (10.107) теперь можно переписать в виде

$$-\frac{dE}{dz} = \frac{2\pi e^4 N_A \rho Z}{E} \ln \frac{E}{\langle E_i \rangle} \tag{10.109}$$

или

$$\rho dz = \left| -\frac{1}{K} \frac{EdE}{\ln (E/\langle E_i \rangle)} \right|. \tag{10.110}$$

Здесь $K = 2\pi e^4 N_A Z/A$ — постоянная, которая очень слабо зависит от химического состава мишени.

Интегрируя выражение (10.109) в интервале от $Z=0$, $E=E_p$ (поверхность мишени) до некоторой эффективной (практически максимальной) глубины проникновения первичного пучка ($z \approx L_{эфф}$, $E \approx 0$), получим

$$\rho L_{эфф} = \frac{1}{K} \int_0^{E_p} \frac{EdE}{\ln (E/\langle E_i \rangle)} = \frac{\langle E_i \rangle^2}{K} \int_0^{(E_p/\langle E_i \rangle)^2} \frac{dy}{\ln y} = \frac{\langle E_i \rangle^2}{K} \operatorname{li}\left(\frac{E_p}{\langle E_i \rangle}\right)^2, \tag{10.111}$$

где $\operatorname{li}(y^2) = \operatorname{li}(E_p/\langle E_i \rangle)^2$ — функция, называемая *интегральным логарифмом*, которая в диапазоне изменения y от 3 до 30 может быть аппроксимирована степенным законом:

$$\operatorname{li}(y^2) = y^{1,39}. \tag{10.112}$$

С учетом этого можно записать

$$L_{\text{эфф}} = \frac{A\langle E_i\rangle^2 E_p^{1,39}}{2\pi e^4 Z N_{\text{A}}\rho} = k\frac{A}{\rho Z}E_p^{1,39}, \qquad (10.113)$$

где $k = \langle E_i\rangle^2/(2\pi e^4 N_{\text{A}}) \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$. По данным И. М. Бронштейна и Б. С. Фраймана, эмпирическая формула для эффективной глубины проникновения электронов в вещество имеет вид

$$L_{\text{эфф}} \approx 6\cdot 10^{-6}\frac{A}{\rho Z}E_p^{1,4}. \qquad (10.114)$$

В этой формуле $L_{\text{эфф}}$ выражено в см, ρ—в г/см^3, E_p—в кэВ. Отношение $\rho Z/A$ есть относительная электронная плотность вещества. Таким образом, величина $L_{\text{эфф}}$ обратно пропорциональна полной электронной плотности вещества мишени. Имеется хорошее согласие между полученной в опыте зависимостью $L_{\text{эфф}}(E_p)$ и теоретической формулой (10.113). Следует, однако, иметь в виду, что выводы квантовой теории неупругих потерь хорошо согласуются с экспериментальными данными лишь при $\langle E_i\rangle \sim 100$ эВ. Значение $\langle E_i\rangle$ не зависит ни от энергии E_p, ни от сорта заряженной ионизирующей частицы, если $E \gg \langle E_i\rangle$. Выражение (10.107) иногда называют *законом непрерывных потерь*, имея в виду, что в соответствии с требованиями теории возмущения малости возмущающего воздействия электрона на атом электрон теряет энергию в основном малыми порциями, например на возбуждение плазмонов и ионизацию верхних атомных оболочек.

По данным К. Фелдмана, эмпирический закон, определяющий *эффективную глубину проникновения* $L_{\text{эфф}}$ первичных электронов в мишень, может быть описан формулой

$$L_{\text{эфф}} \approx 2{,}5\cdot 10^{-6}\frac{A}{\rho Z^{n/2}}E_p^n, \qquad (10.115)$$

где

$$n = 1{,}2/(1 - 0{,}29\log Z). \qquad (10.116)$$

Здесь Z—атомный номер элемента, либо число электронов в молекуле в случае соединений.

В формуле (10.115) $L_{\text{эфф}}$ выражена в см, а E_p в кэВ. Формулы (10.114) и (10.115) дают одинаковые по порядку значения эффективной глубины проникновения. Однако формула (10.115) учитывает изменение закона торможения с изменением Z (или $Z_{\text{эфф}}$), а именно — увеличение показателя степени n при переходе от легких к более тяжелым веществам. Например, для Si, GaAs и GaP значения n, вычисленные по (10.116), соответственно равны 1,8; 2,5 и 2,32. Для Ge $n = 2{,}13$, для Al $n = 1{,}77$. Величина $L_{\text{эфф}}$, вычисляемая по формулам (10.114), (10.115), представляет собой расстояние, которое первичный электрон проходит в веществе, не испытав рассеяния на большие углы в экранированном электронами поле ядра, т. е. однократных потерь энергии большими порциями. На рис. 10.48 приведены кривые $L_{\text{эфф}}(E_p)$ для Al, Ge, Si, GaAs и GaP, рассчи-

танные с помощью эмпирической формулы (10.115). Для Al штрихами показана кривая $L_{эфф}(E_p)$, рассчитанная теоретически лишь с учетом потерь энергии на возбуждение плазмонов. Видно, что учет только коллективного (плазменного) канала потерь энергии недостаточен для объяснения экспериментальных зависимостей $L_{эфф}(E_p)$. Основным механизмом неупругих потерь энергии для первичных электронов с такой энергией являются одночастичные взаимодействия со связанными электронами твердого тела, состояния которых мало отличаются от их квантовых состояний в изолированных атомах.

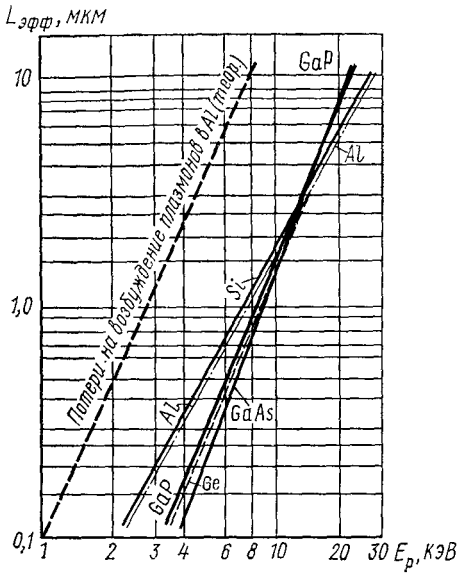


Рис. 10.48

Характеристические потери энергии и пики оже-электронов. В спектре неупруго рассеянных электронов $N(E_s)$ дискретные потери энергии проявляются в виде пиков слева от пика упруго отраженных электронов (см. рис. 10.42). Эти пики носят название *характеристических потерь энергии* (ХПЭ). В число пиков ХПЭ, положение которых не зависит от E_p, входят плазменные пики, а также пики, связанные с дискретными потерями энергии ΔE_n при межзонных переходах (одночастичные взаимодействия). Напомним, что энергия плазменных потерь для разных веществ лежит в интервале 3—30 эВ (см. § 8.4) *). С потерями энергии при возбуждении глубоких электронных оболочек атома (K, L и др.) связаны так называемые *ионизационные потери энергии* (ИПЭ). Измеряя с помощью энергоанализаторов того или иного типа (см. гл. 2) дискретные потери энергии ΔE_n при отражении электронов от массивного твердого тела или при прохождении электронов через тонкую пленку вещества, можно получить сведения об элементном и химическом составах вещества. На этом основаны такие современные методы анализа, как *спектроскопия характеристических потерь энергии* (СХПЭ) и *ионизационная спектроскопия* (ИС).

Между методами СХПЭ и ИС нет принципиального различия. Разница между этими двумя типами *электронной спектроскопии* (ЭС) лишь количественная, примерно такая же, как между *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией* (РФЭС) и *ультрафиолетовой фо-*

*) Энергия плазмона для свободного (или квазисвободного) электрона в системе СГС $\hbar\omega_p=(4\pi e^2n/m_{0e})$. То же, в СИ: $\hbar\omega_p=(e^2n/m_{0e}\varepsilon_0)^{1/2}$. Для электронов проводимости в СИ $\omega_p=(e^2n/m_n^*\varepsilon_r\varepsilon_0)^2$.

тоэлектронной спектроскопией (УФЭС). В методе СХПЭ обычно изучают потери энергии $10^{-2} \leqslant \Delta E_n \leqslant 100$ эВ, в то время как в методе ИС исследуют спектры потерь энергии большими порциями ($100 \leqslant \Delta E_n \leqslant 2000$ эВ).

В спектрах ХПЭ часто встречаются кратные пики (например, пики, соответствующие возбуждению двух, трех и т. д. плазмонов) и гибридные, или комбинированные, пики (потеря на межзонный

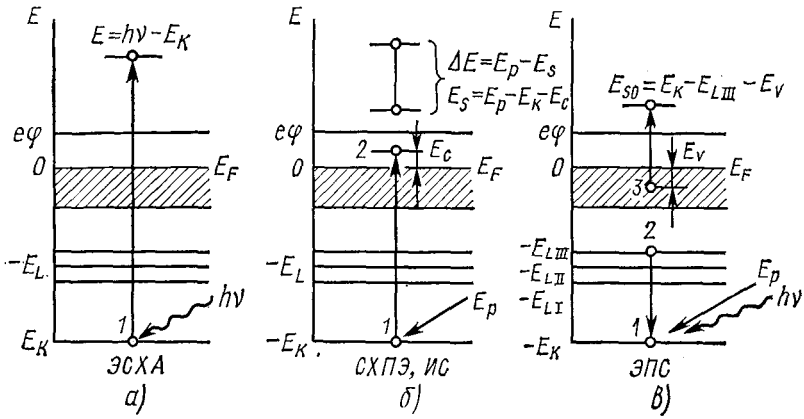


Рис. 10.49

переход + плазмон и т. п.). Потери энергии могут испытывать не только первичные электроны, движущиеся в прямом направлении, но и неупруго отраженные первичные электроны, движущиеся в направлении к поверхности эмиттера. И те и другие электроны, теряя энергию, создают на своем пути определенное количество «горячих» (внутренних вторичных) электронов, возбуждаемых выше уровня Ферми в металле либо в высоколежащие свободные состояния зоны проводимости в полупроводнике или диэлектрике.

На рис. 10.49 схематически показаны энергетические диаграммы металла *) и электронные переходы, соответствующие процессам фотоионизации (*а*), ионизации электронным ударом (*б*) и испускания *оже-электронов* (*в*). В методе электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) энергия фотоэлектрона, вырываемого квантом $h\nu$, например, из K-оболочки,

$$E = h\nu - E_K. \qquad (10.117)$$

Таким образом, в методе ЭСХА энергия E, измеряемая с помощью спектрометра, определяется лишь энергией связи E_n электрона на n-й внутренней оболочке атома (или в валентной зоне в методе УФЭС). Поскольку имеется только одно начальное (E_n) и одно конечное (E) состояния электрона, наблюдаемая методом ЭСХА (или УФЭС) ширина пика будет определяться только монохроматичностью

*) За нуль отсчета энергии принят уровень Ферми металла E_F.

рентгеновского излучения (обычно порядка 1 эВ) и разрешающей способностью спектрометра (0,1—0,01 эВ). В методе ИС (рис. 10.49, *б*) потери энергии при возбуждении, например, *K*-оболочки атома выражаются соотношением

$$\Delta E_K = E_p - E_s = E_K + E_c, \tag{10.118}$$

где E_c — конечное состояние атомного электрона в зоне проводимости металла.

Неупруго отраженный первичный электрон после взаимодействия с электроном *K*-оболочки будет иметь энергию

$$E_s = E_p - E_K - E_c. \tag{10.119}$$

При этом в отличие от метода ЭСХА (или УФЭС) имеется два начальных (E_p и E_K) и два конечных (E_s и E_c) состояния электронов, участвующих в переходе. Энергии E_p и E_s могут быть определены с точностью порядка 1 эВ, а энергия E_c может принимать любые значения от 0 до $\sim$10 эВ. Поэтому, применяя метод ИС для элементного анализа (определение *Z*) поверхностных атомов, следует рассматривать минимальное значение потери энергии $(\Delta E_n)_{\min}$ (предельный случай $E_c \to E_F$). Для полупроводников и диэлектриков минимальное значение потери энергии отличается от энергии связи на величину ширины запрещенной зоны ΔE_g:

$$(\Delta E_n)_{\min} = E_n + \Delta E_g, \tag{10.120}$$

где E_n — энергия связи электрона на внутренней оболочке атома.

Метод ИС не требует коррекции результатов на работу выхода $e\varphi$, так как первичный электрон дважды во взаимно противоположных направлениях пересекает поверхностный потенциальный порог.

Метод электронной оже-спектроскопии ЭОС характеризуется тем, что в переходах участвуют три электронных состояния твердого тела (рис. 10.49, *в*). Оже-спектры могут быть как *фотостимулированными*, так и *электронно-стимулированными*. В методе ЭОС энергию оже-электрона определяют сканированием напряжения на пластинах анализатора в некоторой области энергий вблизи E_{s0} при постоянном значении E_p. Например, для случая, соответствующего рис. 10.49, *в*, энергия определяется выражением

$$E_{s0} = E_K - E_{L\,III} - E_V, \tag{10.121}$$

где $E_K - E_{L\,III}$ — энергия, освобождающаяся при заполнении вакансии (дырки) на *K*-уровне электроном с L_{III}-уровня; E_V — энергия связи электрона в зоне проводимости (или в валентной зоне для невырожденного полупроводника либо диэлектрика).

Такой переход принято обозначать $KL_{III}V$. Энергия, освобождаемая на первом этапе оже-перехода, может передаваться не только электронам валентной, но и других зон и квазидискретных уровней твердого тела. Такими являются переходы типа *KLL*, *LMM*, *MNN*, *NOO* и др. (рис. 10.50). На этом рисунке положение оже-пиков указано точками на плоскости $(Z - E_s)$. Самые интенсивные пики

для каждого элемента отмечены крупными точками. Для точной идентификации элементов при оже-анализе поверхности следует поль-

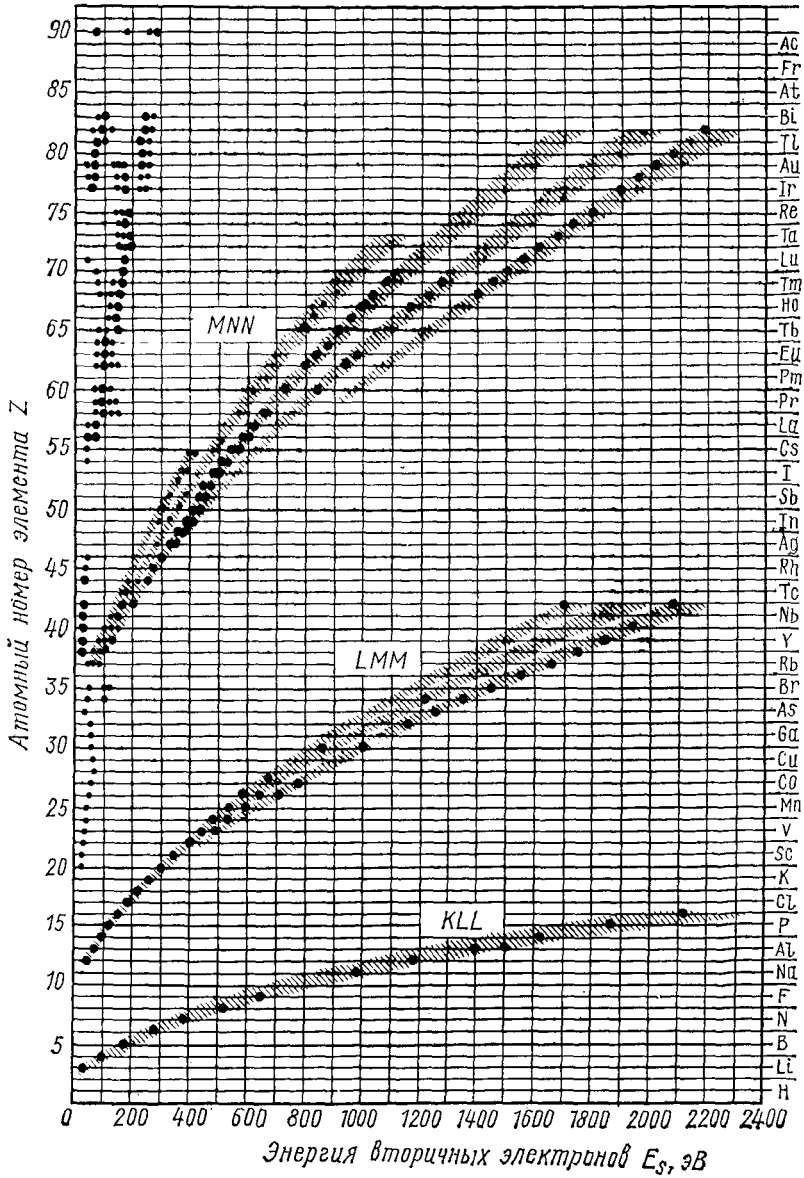


Рис. 10.50

зоваться стандартными каталогами оже-пиков. Если два из трех состояний принадлежат валентной зоне, а одно — K-оболочке атома, то такой оже-пик обозначают KVV. Возможны переходы и между

подуровнями одной и той же оболочки (например, $M_{\rm I}M_{\rm IV}M_{\rm IV}$, $M_{\rm II}M_{\rm IV}M_{\rm IV}$, $N_{\rm III}N_{\rm IV}N_{\rm IV}$, $O_{\rm II}O_{\rm IV}O_{\rm IV,\,V}$ и др.). При переходах типов *KLV*, *KVV* и подобным ширина пиков определяется шириной валентной зоны и может достигать $\sim$10 эВ. Изучая тонкую структуру пиков типа *KLV*, можно получить информацию о распределении плотности электронных состояний ниже уровня Ферми, поскольку вероятность переходов определяется плотностью электронных состояний. Спектры оже-электронов легко отделяются от спектров ИС (и ХПЭ), так как положение пиков на кривой $N(E_s)$ в первом случае не зависит, а во втором зависит от энергии E_p. Для повышения отношения сигнал/шум производят одинарное или двойное дифференцирование спектра $N(E_s)$ (см. рис. 2.11). Следует также иметь в виду, что положение пиков, соответствующих резонансному упругому рассеянию медленных электронов у порогов (РУРМЭП), в спектре $N(E_s)$, так же как и положение пиков оже-электронов, не зависит от энергии первичных электронов E_p, а является характерным для данного твердого тела (РУРМЭП-спектроскопия).

Методы ЭОС, ИС и СХПЭ часто применяют совместно, так как они взаимно дополняют друг друга, помогая расшифровывать иногда очень сложные оже-спектры и спектры ионизационных потерь, в которых кроме основного пика могут присутствовать сателлиты, связанные, например, с возбуждением поверхностных и объемных плазмонов при выходе оже-электронов и неупруго рассеянных первичных электронов из твердого тела. Чувствительность метода ОЭС составляет $10^{-2}-10^{-3}$ монослоя атомов с $Z\geqslant 3$.

Эмиссия истинно вторичных электронов. Вернемся к рассмотрению истинно вторичных электронов, т. е. электронов с энергиями $0\leqslant E_s\leqslant 50$ эВ (группа *I* на рис. 10.42). Оже-электроны также являются истинно вторичными, хотя в большинстве случаев их энергия $E_{s0}>50$ эВ и оже-пики перекрываются с областью *II* спектра $N(E_s)$, соответствующей неупруго отраженным электронам. Плотность возбуждения внутренних вторичных электронов $G(z, E)$ пропорциональна плотности поглощенной энергии на единицу длины пути dE/dz. Скорость потерь энергии описывается законом торможения Бете (10.107). Ее можно определить и дифференцированием эмпирической формулы (10.115). В результате дифференцирования получим

$$dE/dz = E^{1-n}/bn, \qquad (10.122)$$

где $b=2{,}5\cdot 10^{-6}A/\rho Z^{n/2}$, а $n=1{,}2/(1-0{,}29\log Z)$.

Из выражений (10.107) и (10.122) следует, что скорость потерь энергии оказывается наибольшей в конце пути, где E мало*). Однако, как было показано, значительное число первичных электронов испытывает рассеяние на большие углы при взаимодействии с экранированными ядрами атомов. Поток обратно рассеянных электронов η теряет энергию на образование внутренних истинно вторичных электронов на своем пути к поверхности эмиттера. Вклад медленных истинно вторичных электронов, созданных неупруго отраженными

*) В случае формулы (10.122) это следует из условия $n\approx 2$.

электронами, в общий ток ВЭЭ для веществ с большими значениями η достигает 60%. Таким образом, коэффициент δ эмиссии истинно вторичных электронов на отражение складывается из двух частей:

$$\delta = \delta_p + \langle \delta_\eta \rangle = \delta_p + s_\eta \eta = \delta_p (1 + \beta\eta), \qquad (10.123)$$

где δ_p — коэффициент эмиссии истинно вторичных электронов, созданных потоком первичных электронов, движущихся в глубь вещества; $\langle \delta_\eta \rangle$ — то же, для потока обратно отраженных электронов; S_η — эффективность потока обратно отраженных электронов (среднее число медленных вторичных электронов, созданных одним неупруго отраженным электроном).

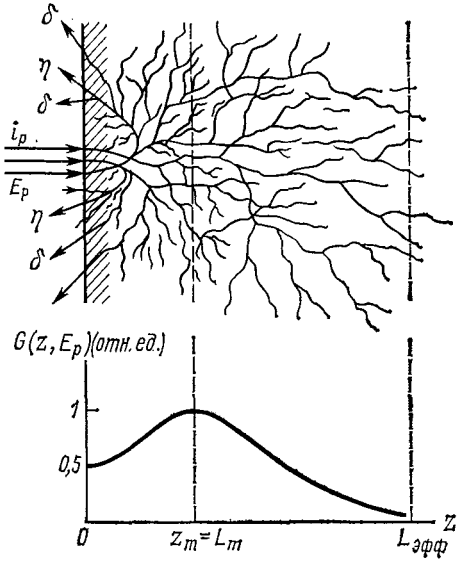


Рис. 10.51

В результате многократного рассеяния первичных электронов максимум функции, характеризующей *плотность возбуждения истинно вторичных электронов* $G(z, E_p)$ *) располагается не в конце пути, т. е. при $z \approx L_{эфф}$, как это можно было бы полагать, основываясь лишь на законах торможения Бете и Фелдмана, а на некоторой характерной глубине $z_m = L_m$, зависящей от свойств мишени (Z, A, ρ) и энергии первичных электронов E_p. Функция $G(Z, E_p)$ имеет колоколообразный вид, близкий к усеченному (при $z = 0$) гауссовскому распределению (рис. 10.51). Согласно Эверхарту, функция $G(z, E_p)$ имеет отличное от нуля значение $G(0)$ на поверхности $(z = 0)$, достигает максимума при $z \approx (L_{эфф}/3)$ и спадает примерно на порядок величины при $z \approx L_{эфф}$. В максимуме функция $G_m(z_m, E_p)$ приблизительно вдвое превышает значение $G(0, E_p)$. Эмпирическое выражение $G(z, E_p)$ для $z > 0$ имеет вид

$$G(z, E_p) = \frac{E_p (1 - f)}{\langle \varepsilon \rangle} \exp\left[-\left(\frac{z - 0{,}36 L_{эфф}}{0{,}44 L_{эфф}} \right)^2 \right]. \qquad (10.124)$$

Здесь f — доля энергии первичных электронов, уносимой из мишени обратно отраженными электронами; $\langle \varepsilon \rangle$ — средняя энергия образования электронно-дырочной пары.

Величина $\langle \varepsilon \rangle$ для достаточно быстрых электронов не зависит от их энергии, но линейно возрастает с увеличением ширины запре-

*) Эту функцию обозначают также $dn_s(z, E_p)/dz$.

щенной зоны ΔE_g полупроводника или диэлектрика. Приближенно связь $\langle\varepsilon\rangle$ с ΔE_g в электрон-вольтах можно выразить следующей эмпирической формулой:

$$\langle\varepsilon\rangle \approx 2{,}8\Delta E_g + 0{,}75. \qquad (10.125)$$

Например, для Si $\langle\varepsilon\rangle = 3{,}9$ эВ, для GaAs $\langle\varepsilon\rangle = 4{,}6$ эВ, для GaP $\langle\varepsilon\rangle = 7{,}5$ эВ.

Число электронов, достигающих поверхности эмиттера, определяют как интеграл по всей толщине образца L от произведения $G(z, E_p)$ на вероятность выхода электрона с некоторой глубины z к поверхности ($z = 0$). В случае вторично-эмиссионных катодов с нулевым или отрицательным электронным сродством поток термолизованных электронов к поверхности находят из диффузионного уравнения. При этом вероятность выхода электронов на поверхность с глубины z принимают равной

$$P\left(\frac{z}{\Lambda_n}, \frac{L}{\Lambda_n}\right) = \frac{[\exp(-z/L_n) + Q\exp(z/L_n)]}{1+Q}, \qquad (10.126)$$

где L — толщина образца; L_n — диффузионная длина электрона в p-области;

$$Q = \pm\exp[-(2L/L_n)]. \qquad (10.127)$$

Здесь знак плюс соответствует *скорости поверхностной рекомбинации* *) $s = 0$, а минус — $s = \infty$. С учетом (10.126) выражение для коэффициента истинно вторичной эмиссии имеет вид

$$\delta(E_p) = P_0 \int_0^{L_{эфф}} G(z, E_p) P(z, L)\, dz. \qquad (10.128)$$

С помощью формулы (10.128), а также (10.115) для $L_{эфф}$ можно вычислить коэффициент истинно вторичной электронной эмиссии на отражение (δ) или на прострел (Δ) в зависимости от энергии первичных электронов E_p. Такие расчетные кривые для мишени из GaP при $\chi < 0$ и различных значениях приведены на рис. 10.52. Вероятность P_0 выхода термолизованных электронов из твердого тела в вакуум принималась равной 0,5. Здесь же кружками нанесены экспериментальные значения $\delta(E_p)$ для монокристалла GaP p-типа, легированного цинком (концентрация примесей $2 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$). После скола в сверхвысоком вакууме поверхность мишени подвергалась активированию атомами Cs и кислорода для получения состояния с отрицательным электронным сродством. Штрихами показана прямая, являющаяся касательной к экспериментальной кривой $\delta(E_p)$ при малых значениях E_p. Отклонение этой прямой от расчетных и экспериментальных δ при $E_p > 200$ эВ означает, что при

*) Скорость поверхностной рекомбинации s есть отношение числа актов рекомбинации в единицу времени на единице поверхности к концентрации неравновесных носителей заряда вблизи поверхности (вне области объемного заряда). Размерность $[s] = \text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ (см. § 9.7).

малых энергиях E_p величина $\langle\varepsilon\rangle$ не описывается формулой (10.125). Действительно, как было показано ранее (см. рис. 10.41), энергия E_p^*, соответствующая порогу собственной ВЭЭ диэлектриков, близка к ширине запрещенной зоны. Кроме того, при малых энергиях E_p глубина проникновения первичных электронов оказывается того же порядка, что и область поверхностного изгиба зон. Поэтому движение внутренних вторичных электронов в этой области не описывается диффузионной моделью ВЭЭ. В этой области ускоряющее электроны электрическое поле может увеличивать как эффективную диффузионную длину L_n, так и вероятность P_0 выхода электронов в вакуум, так как в приповерхностной области из-за ускорения в поле электроны становятся «горячими». Из сравнения расчетных и экспериментальных значений δ видно также, что для данного случая $L_n \approx \approx 0{,}1$ мкм.

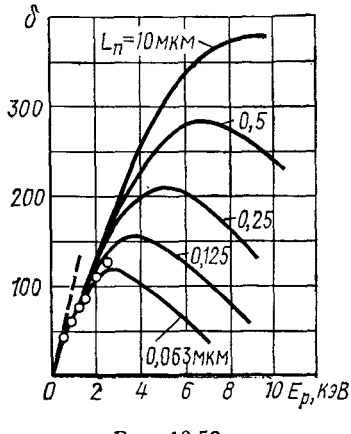


Рис. 10.52

На рис. 10.53 приведены зависимости коэффициента истинно вторичной эмиссии на отражение $\delta(E_p)$ и на прострел $\Delta(E_p)$, полученные для тонкой монокристаллической пленки кремния p-типа, легированного бором [$(1 \div 2)\ 10^{19}$ примесных атомов на 1 см$^{-3}$]. С помощью химического травления толщина кристалла уменьшалась до 4—5 мкм. После очистки поверхности ионной бомбардировкой она активировалась с помощью Cs и кислорода. На кривой $\delta(E_p)$ в области малых энергий E_p виден «выступ», подобный наблюдавшемуся при измерении $\delta(E_p)$ для массивного образца GaP (см. рис. 10.52). При $E_p \geqslant 8$ кэВ рост коэффициента δ замедляется, а коэффициент Δ начинает резко возрастать, переходя затем к насыщению. Это связано с началом прохождения первичных электронов сквозь всю толщу исследуемой пленки, как это и следует из кривой $L_{эфф}(E_p)$ (см. рис. 10.48). Сравнение экспериментальных кривых с расчетными ($L_n = 5$ мкм, $L = 5$ мкм), приведенными на рис. 10.53, *б*, показывает, что вероятность выхода электронов через поверхность в вакуум $P_0 \approx 0{,}3$. Абсолютные экспериментальные значения коэффициента δ для мишеней с $\chi \leqslant 0$ при $E_p > 1$ кэВ могут иметь порядок $10^2 - 10^3$, что хорошо согласуется с диффузионной теорией вторичной электронной эмиссии.

Выражение для плотности распределения внутренних вторичных электронов по толщине образца может иметь и несколько иной вид по сравнению с (10.124). Например, В. В. Макаровым было предложено следующее эмпирическое выражение для этой функции:

$$G(z,\ E_p) = G_m \exp\left[-\left(-\frac{z(r+\sqrt{2})}{L_{эфф}} - r\right)^2\right], \qquad (10.129)$$

где

$$G_m = \frac{2E_p\,(1-0{,}5\eta)\,(r+\sqrt{2})}{\langle\varepsilon\rangle\,\sqrt{\pi}\,L_{эфф}\,(1+\operatorname{erf} r)}, \tag{10.130}$$

$$r = 0{,}16\eta^{-0{,}65}. \tag{10.131}$$

Коэффициент истинно вторичной эмиссии δ для «горячих» электронов можно определить из соотношения

$$\delta(E_p) = P_{0г}\int_0^\infty G(z,\ E_p)\exp(-z/\lambda_s)\,dz, \tag{10.132}$$

где $P_г = P_{0г}\exp(-z/\lambda_s)$ — вероятность выхода внутренних вторичных («горячих») электронов в вакуум с глубины z; $P_{0г}$ — то же, для $z=0$; λ_s — эффективная глубина выхода «горячих» электронов ($\alpha_s = \lambda_s^{-1}$ есть коэффициент поглощения «горячих» электронов на их пути к поверхности).

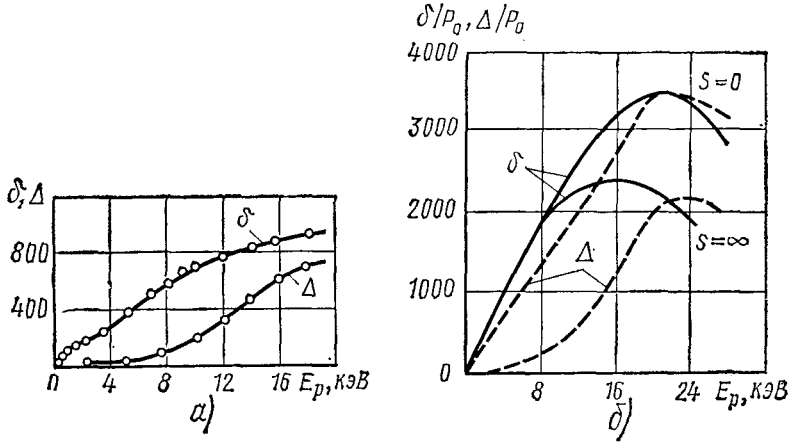


Рис. 10.53

Зависимости глубины выхода электронов от их энергии в интервале изменения энергии от 10 до 1500 эВ, экспериментально определенные разными авторами, приведены на рис. 10.54. Измерения производились по интенсивностям пиков оже-электронов.

Если вместо $G(z,\ E_p)$ подставить значение dE/dz из формулы (10.107) или (10.111), то после преобразований получится выражение вида

$$\delta/\delta_m = F(E_p/E_{pm}), \tag{10.133}$$

где δ_m — максимальное значение коэффициента истинно вторичной электронной эмиссии; E_{pm} — энергия E_p, при которой достигается это значение.

Существенно упрощая задачу и полагая, в частности, что все истинно вторичные («горячие») электроны выходят с некоторой оп-

Взрыв острия связан с расходованием материала катода, т. е. с необратимым изменением его состояния. Несмотря на это, значения токов взрывной эмиссии достаточно хорошо повторяются от импульса к импульсу за счет того, что при каждом взрыве расходуется лишь очень небольшое количество материала, и в условиях наличия сильного поля у поверхности катода происходит самовоспроизведение эмиттирующих центров. Такие центры представляют собой субмикроскопические острия, которые возникают на поверхности при конденсации материала после взрыва либо вытягиваются

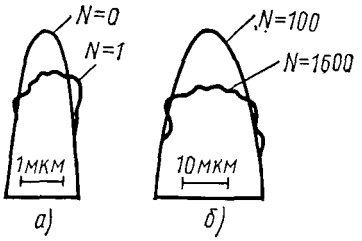


Рис. 10.13

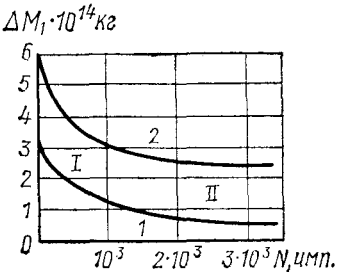


Рис. 10.14

полем из жидкой фазы эмиттера, расплавленного собственным автоэмиссионным током (рис. 10.13). Массу металла, потерянную катодом, можно определить по микрофотографиям острия до и после взрыва. На рис. 10.13 показаны профили острия после N пробоев. Профили получены для молибденового острия при импульсах анодного напряжения длительностью 10 нс и напряжении 30 кВ для двух значений расстояния катод—анод: 3,5 мм (*а*) и 1 мм (*б*). Видно, что с увеличением числа включений происходит возрастание радиуса острия r. При каждом новом взрыве на поверхности катода появляется новая система микробугорков. Зависимость количества материала, потерянного катодом за один импульс ΔM_1, от числа включений N приведена на рис. 10.14 (кривая *1* относится к меди, кривая *2*—к молибдену). Видно, что эрозия катода меньше в случае материала с более высокой проводимостью и что основное уменьшение массы ΔM_1 происходит при малых значениях N (область *I*), а затем наступает стабилизация этой величины (область *II*). Радиус вершины катода r при этом возрастает до величины порядка 10 мкм. В области *II* ΔM_1 близка к массе, расходуемой за один взрыв в случае вакуумного пробоя между плоскими электродами. При плотности тока $j_{\text{вэ}} = 3 \cdot 10^7 \div 4 \cdot 10^8$ А/см² и $d = 0{,}3 \div 1$ мм с молибденового катода уносится $(2 \div 6) \cdot 10^{-8}$ кг/Кл. Масса ΔM_1 не превышает $\sim 10^{-14}$ кг. Для вольфрамового острия при $j_{\text{вэ}} \approx 10^9$ А/см² и длительности импульса анодного напряжения порядка 10^{-8} с средние значения массы ΔM_1 лежат в интервале 10^{-13}—10^{-11} кг в зависимости от радиуса острия и условий взрыва.

При взрывной эмиссии напряженность поля у катода составляет не менее $5 \cdot 10^9$ В/м, а плотность тока $j_{\text{вэ}}$ порядка 10^7 А/см², что

меньше предельного значения плотности автоэмиссионного тока ($j_{Am} \approx 10^9$ А/см^2). Однако полное значение тока $i_{ВЭ}$, отбираемое с катода при взрывной эмиссии, может на два порядка превышать ток при автоэлектронной эмиссии. Это объясняется большей эмиттируемой площадью, которая определяется областью катода, граничащей со слоем плазмы. Энергетический спектр электронов при взрывной эмиссии шире, чем при автоэлектронной эмиссии, за счет взаимодействия автоэлектронов со слоем плотной плазмы. Источником взрывной эмиссии могут быть не только металлические, но и полупроводниковые острия (Ge, Si и др.), а также жидкие металлические катоды. В последнем случае можно искусственно создавать на поверхности жидкого металла (например, галлия) микрооднородности контролируемого размера. Это осуществляется возбуждением на поверхности жидкости стоячих волн с помощью пьезокристалла, колеблющегося с частотой порядка 10 МГц. С жидкого катода были получены токи взрывной эмиссии до 10^3 А при воспроизводимости не хуже 5%. Применяются также катоды, в которых разряд, инициирующий взрывную эмиссию, распространяется по поверхности диэлектрика, покрытого металлической сеткой.

Итак, взрывная эмиссия — это импульсное испускание автоэлектронов сквозь обволакивающее катод облако плазмы, для создания которой необходимы взрывы микроострий собственным автоэмиссионным током. Следовательно, механизм взрывной эмиссии включает в себя автоэлектронную эмиссию на двух этапах ее развития — начальном и завершающем. Если анодное напряжение неограниченно возрастает, то автоэлектронная эмиссия всегда переходит во взрывную эмиссию. Взрывные катоды обычно работают при напряжениях от десятков киловольт до десятков мегавольт и длительностях импульсов, лежащих в наносекундном диапазоне. Так как для деионизации плазмы и образования новых микровыступов требуется определенное время, то катоды со взрывной эмиссией могут работать только в режиме однократных включений или малой частоты повторения. Их используют обычно в виде многоострийных катодов для получения больших токов в импульных электронных ускорителях и рентгеновских трубках, в мощных газовых лазерах, а также для получения мощных электронных пучков в установках для управляемого термоядерного синтеза.

§ 10.4. ЭМИССИЯ «ГОРЯЧИХ» ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ТОНКИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ, СТРУКТУР МЕТАЛЛ — ДИЭЛЕКТРИК — МЕТАЛЛ И ПОЛУПРОВОДНИК — МЕТАЛЛ

Эмиссия электронов из тонких диэлектрических слоев в сильном электрическом поле. Сильное электрическое поле, достаточное для появления заметного эффекта туннелирования электронов, обычно создается у поверхности металла либо за счет высокой разности потенциалов между острийным катодом и анодом (автоэлектронная

ределенной глубины λ_{sm}, т. е. функция $G(z, E_p)$ аппроксимируется δ-функцией, в соответствии с теорией торможения Бете $\lambda_{sm} \backsim E_p^{1.2}$ и $\eta = \text{const}$. Е. Штерглас получил явный вид функции $F(E_p/E_{pm})$:

$$(\delta/\delta_m) = (E_p/E_{pm}) \exp\{2[1-(E_p/E_{pm})^{1/2}]\}. \qquad (10.134)$$

Для многих металлов и элементарных полупроводников, а также некоторых диэлектриков экспериментальные значения δ/δ_m укладываются на одну универсальную кривую $F(E_p/E_{pm})$ в интервале изменения E_p от сотен электрон-вольт до нескольких килоэлектрон-

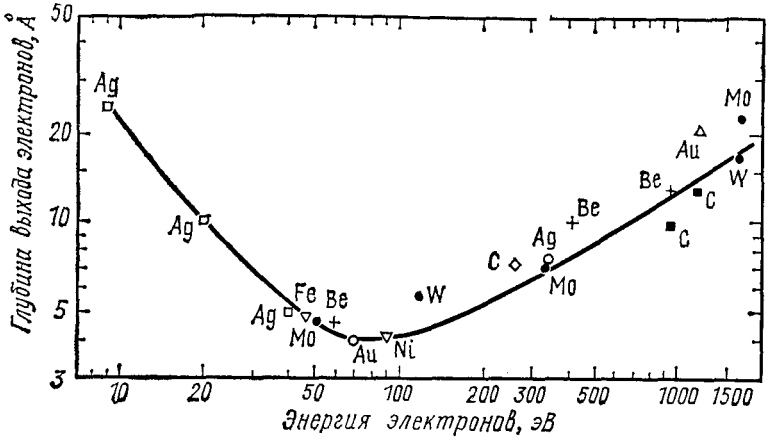


Рис. 10.54

вольт. Это свойство эмиттеров вторичных электронов называют *законом подобия во ВЭЭ*. Однако этот закон нельзя считать достаточно строгим и универсальным. Закон подобия перестает выполняться при $(E_p/E_{pm}) > 4 \div 5$ и ему не подчиняются некоторые из исследованных диэлектриков. Кроме того, следует иметь в виду, что кривая $\delta(E_p)$ (так же как и $\sigma(E_p)$) не является плавной зависимостью. На ее восходящем участке, особенно для диэлектриков, можно наблюдать тонкую структуру, связанную с пороговыми явлениями, т. е. с изменением наклона кривой $\delta(E_p)$ вблизи порогов возбуждения различных одночастичных каналов и каналов плазменных колебаний (наблюдается замедление роста δ при энергиях, соответствующих возбуждению поверхностных, объемных, кратных и гибридных плазмонов и увеличение при включении каждого нового межзонного перехода).

На рис. 10.55 приведена зависимость $\sigma(E_p)$ для Be, Ti, Mo и Pt. Аналогичную форму (без учета тонкой структуры) имеют кривые $\sigma(E_p)$ для всех металлов, полупроводников и диэлектриков. Для большинства веществ $\sigma_m > 1$ (исключением являются Be, C, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, Sr, Cs и Ba, у которых $\sigma_m \leqslant 1$). Значения E_p, при которых для веществ с $\sigma_m > 1$ коэффициент $\sigma = 1$, называют соответственно *первой* (E_p^{I}) и *второй* (E_p^{II}) *критическими энергиями*

[или *критическими потенциалами* (V_p^{I}) и (V_p^{II})]. Значение этих энергий важно в случаях, когда вторично-электронные эмиттеры применяются в различных электровакуумных приборах (ФЭУ, электронно-лучевые трубки с памятью, передающие телевизионные трубки, магнетроны и т. д.) Условие $\sigma > 1$ необходимо для усиления слабого электронного тока. В изолированных металлических или диэлектрических мишенях приобретаемый ими потенциал V_t при электронной бомбардировке существенно зависит от выбора энергии пучка первичных электронов. При $E_p < E_p^{\mathrm{I}}$ ($\sigma < 1$) мишень заряжается отрицательно до потенциала источника электронов ($-V_p$), так как только в этом случае может установиться равновесное состояние, при котором первичные электроны полностью отражаются от мишени ($\sigma_{эфф} = 1$). При $E_p^{\mathrm{I}} < E_p < E_p^{\mathrm{II}}$ ($\sigma > 1$) мишень приобретает положительный потенциал, величина V_t которого определяется условиями отбора на коллектор вторичных электронов. При условии их полного отбора изолированная металлическая мишень или поверхность диэлектрика приобретает потенциал коллектора ($V_t = V_c$), так как лишь в этом случае число первичных электронов, приходящих на мишень, будет равно числу вторичных электронов, уходящих на коллектор ($\sigma_{эфф} = 1$). При $E_p > E_p^{\mathrm{II}}$ ($\sigma < 1$) условием равновесия является зарядка поверхности диэлектрика до отрицательного потенциала $|V_t| = V_p - V_p^{\mathrm{II}}$ (при этом $\sigma_{эфф} = 1$, так как первичные электроны будут приходить на мишень с энергией $E_p - |eV_t| = E_p^{\mathrm{II}}$).

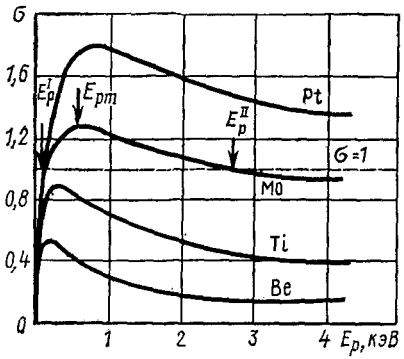


Рис. 10.55

Для чистых поверхностей металлов $\sigma_m = 0{,}5 \div 1{,}8$, а $E_{pm} = 0{,}2 \div 0{,}9$ кэВ. Значения $\delta_m = \sigma_m - \eta$ лежат в пределах 0,4—1,6, а значения E_{pm} для зависимости $\delta(E_p)$ составляют 0,2—0,8 кэВ. Для полупроводников (без мер по снижению χ) $1 \leqslant \sigma_m \leqslant 1{,}5$, а $E_{pm} = 0{,}3 \div 0{,}8$ кэВ. У диэлектриков с большим содержанием примесных и дефектных центров, обладающих высокими значениями χ (слюда, стекло, кварц, виллемит, фторопласт, полиэтилен и др.), коэффициент σ_m низок ($1 \leqslant \sigma_m \leqslant 3$), а значения E_p^{II} порядка нескольких килоэлектрон-вольт. Для пленок и монокристаллов щелочно-галоидных солей (NaCl, KCl, CsI, CsBr и др.), а также окислов щелочно-земельных металлов (MgO, CaO, SrO, BaO) $\sigma_m = 10 \div 30$ при $0{,}6 \leqslant E_{pm} \leqslant 2{,}5$ кэВ. Энергия E_p^{I} при этом порядка 10 эВ, а $E_p^{\mathrm{II}} > 10$ кэВ. Высокими значениями σ_m обладают эффективные фотокатоды (см. § 10.7), а также некоторые сплавные эмиттеры (AgMg, CuMgAl, AgBeSi и др.) после их специальной термической обработки в окислительной среде (активирования), при которой на поверхности сплава образуется тонкий слой окиси щелочного металла (MgO или BeO) с избыточным числом атомов металла. Оптимальная толщина слоя

величины, если температура катода T и его работа выхода $e\varphi$ выбраны в соответствии с *уравнением Ричардсона—Дэшмана:*

$$j_T = A\,(1-\langle R\rangle)\,T^2 \exp(-e\varphi/kT), \qquad (10.139)$$

где A — универсальная постоянная для всех термокатодов; $\langle R\rangle$ — средний коэффициент отражения электронов от потенциального порога на границе твердое тело—вакуум (см. рис. 10.1).

Сравнивая формулу (10.39) с (1.10) для плотности автоэмиссионного тока, видим, что термоэмиссионный ток так же зависит от температуры T, как автоэмиссионный ток от напряженности поля $\mathscr{E}$ (при условии $\varphi = \text{const}$). Зависимость $j_T(\varphi)$ несколько слабее, чем зависимость плотности тока автоэлектронной эмиссии ($j_A \backsim \exp[-(e\varphi)^{3/2}]$. Формулу (10.139) легко получить из (10.2) для плотности автоэмиссионного тока, которая существенно упрощается в случае термоэлектронной эмиссии. Действительно, в случае автоэлектронной эмиссии возможно туннелирование электронов сквозь потенциальный барьер даже при $T = 0$ К. Поэтому при вычислении j_A необходимо знать не только поток электронов с заданными значениями импульса, падающих в 1 с на 1 см² поверхности эмиттера, но и зависимость от энергии электронов прозрачности барьера $D(E)$, ширина и высота которого являются в свою очередь функциями напряженности электрического поля $\mathscr{E}$. В случае термоэлектронной эмиссии при тех полях, которые обычно используются для получения тока насыщения, туннелированием электронов можно пренебречь и в выражении (10.2) вынести среднее значение прозрачности $\langle D\rangle$ из-под знака интеграла. Это означает, что при термоэлектронной эмиссии средний коэффициент отражения электронов от потенциального порога $\langle R\rangle = (1-\langle D\rangle)$ считают не зависящим ни от энергии электронов E, ни от напряженности внешнего поля $\mathscr{E}$. При этом формулу (10.2) можно переписать в более простом виде:

$$j_T = \frac{2e\,(1-\langle R\rangle)}{m_e h^3} \int_0^\infty \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_F(p_x, p_y, p_z)\, p_x\, dp_x\, dp_y\, dp_z. \qquad (10.140)$$

Следующее упрощение состоит в том, что при $T > 0$ К для самых быстрых электронов из «хвоста» фермиевской функции $f_F(p_x, p_y, p_z)$ распределение по энергиям совпадает с максвелловским (см. § 5.3). Действительно термоэлектронная эмиссия возможна лишь при условии, что энергия электрона $E \gg E_F$ (см. рис. 10.1). Но при этом условии функция $f_F(E)$ становится максвелловской:

$$f(E) = \exp[(E_F - E)/kT]. \qquad (10.141)$$

Подставив выражение (10.141) в (10.140), проведя интегрирование и учитывая, что $E_F = -e\varphi$ (см. рис. 10.1), получим

$$j_T = A\,\langle D\rangle\,T^2 \exp(-e\varphi/kT), \qquad (10.142)$$

где $A = 4\pi m_e e k^2/h^3 = 120{,}4$ А/(см²·град²).

Величину A иногда называют *зоммерфельдовской постоянной*, имея в виду, что рассмотрение термоэлектронной эмиссии проводится в рамках теории свободных электронов Зоммерфельда (фермиевский газ электронов в прямоугольной потенциальной яме с плоским дном).

Формула (10.142) не позволяет, однако, точно судить о температурной зависимости термоэмиссионного тока. Поскольку сама работа выхода эмиттеров зависит от температуры, функцию $\varphi(T)$ можно разложить в ряд Тейлора вблизи некоторого значения T_0:

$$\varphi(T) = \varphi(T_0) + (d\varphi/dT)_{T_0}(T - T_0) + \ldots \qquad (10.143)$$

В небольшом интервале температур вблизи T_0 можно, ограничившись двумя первыми членами ряда, записать его в виде

$$\varphi(T) = \varphi(T_0) + \alpha(T - T_0), \qquad (10.144)$$

где $\alpha = (d\varphi/dT)_{T_0}$ — *температурный коэффициент работы выхода.*

Величина α может быть как положительной, так и отрицательной.

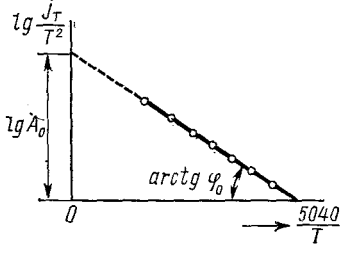


Рис. 10.56

Подставив (10.144) в (10.142), получим

$$j_T = A_3 T^2 \exp(-e\varphi_0/kT), \qquad (10.145)$$

где

$$A_0 = A\langle D\rangle \exp(-e\alpha/k), \qquad (10.146)$$

$$\varphi_0 = \varphi(T_0) - \alpha T_0. \qquad (10.147)$$

Выражая φ_0 в вольтах, можно переписать (10.145) в виде, удобном для практических расчетов плотности термоэмиссионного тока:

$$j_T = A_0 T^2 \cdot 10^{-\frac{5040\varphi_0}{T}}. \qquad (10.148)$$

Величины A_0 и φ_0 в пределах справедливости выражения (10.144) не зависят от температуры. Величину A_0 принято называть *ричардсоновской термоэлектронной постоянной*, а $e\varphi_0$ — *приведенной*, или *ричардсоновской, работой выхода.* Как видно из выражения (10.146), ричардсоновская постоянная A_0 в отличие от зоммерфельдовской постоянной A не является универсальной для всех катодов. Для определения A_0 и φ_0 строят зависимость $\lg(j_T/T^2)$ от обратной температуры источника термоэлектронной эмиссии (рис. 10.56) — так называемую прямую Ричардсона. Тангенс угла наклона такой прямой к оси абсцисс равен φ_0, а длина отрезка по оси ординат от нуля до точки пересечения прямой с этой осью определяет величину $\lg A_0$. Очевидно, подобная экстраполяция возможна лишь при условии, что $\varphi(T)$ описывается линейной функцией от температуры (10.144). Для большинства металлических катодов $A_0 = 40 \div 70$ А/(см$^2\cdot$град^2), а для пленочных и оксидных катодов $A_0 = 1 \div 10$ А/(см$^2\cdot$град^2). Для монокристаллов металлов значения A_0 лежат в пределах 15—350 А/(см$^2\cdot$град^2).

Рассмотренный статистический вывод основного уравнения термоэлектронной эмиссии по существу, так же как и при автоэлектронной эмиссии, является «приближением нулевого тока» (см. § 10.2). Иными

словами, считается, что отбор термоэмиссионного тока не изменяет равновесного состояния электронного газа в катоде. Для металлов это приближение является справедливым вследствие очень высокой концентрации электронов. В случае полупроводниковых термокатодов необходимо учитывать проникновение в них поля и возможное отличие функции распределения $f(E)$ электронов по энергиям от равновесной при протекании через полупроводник значительного термотока.

Как видно из формулы (5.11), положение уровня Ферми E_F в собственном полупроводнике линейно зависит от температуры (см. рис. 8.14). Аналогично поведение уровня Ферми в примесном, например донорном, полупроводнике (см. рис. 8.15). Это означает, что зависимость $\varphi(T)$ для полупроводников является линейной функцией T. При не очень высоких температурах, когда донорные уровни еще не полностью ионизованы и можно пренебречь переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, выражение для плотности тока термоэлектронной эмиссии из полупроводника без учета эффекта Шоттки имеет вид

$$j_T = A_1 \langle D \rangle N_d^{1/2} T^{5/4} \exp\left(-\frac{\chi + \Delta E_d/2}{kT}\right), \qquad (10.149)$$

где

$$A_1 = \frac{2e\,(2\pi m_e^*)^{1/4}\,k^{5/4}}{g_c^{1/2}\,h^{3/2}}.$$

Здесь N_d — концентрация донорных уровней; χ — электронное сродство; $\Delta E_d = (E_c - E_d)$ — энергетический зазор между положением донорных уровней и дном зоны проводимости; m_e^* — эффективная масса электронов у дна зоны проводимости; g_c — статистический вес состояний в этой зоне.

Следует иметь в виду, что приводимая в таблицах величина φ обычно относится к поликристаллам.

В случае монокристаллов работа выхода для каждой грани, характеризующейся кристаллографическими индексами (hkl), имеет свое определенное значение $e\varphi_{(hkl)}$. Различие $e\varphi_{(hkl)}$ между гранями может достигать ~ 1 эВ. Например, для поликристалла W $\langle e\varphi \rangle = 4{,}5$ эВ, для монокристалла W $e\varphi = 5{,}35$ эВ, $e\varphi_{(112)} = 4{,}8$ эВ, $e\varphi_{(100)} = 4{,}6$ эВ, $e\varphi_{(111)} = 4{,}40$ эВ, $e\varphi_{(116)} = 4{,}32$ эВ. Для этого элемента $\varphi_{(hkl)}$ тем больше, чем больше плотность атомов на поверхности данной грани монокристалла. Самой низкой работой выхода среди металлов обладают щелочные металлы, в частности цезий ($\langle \varphi \rangle = 1{,}87$ В), наиболее высокой работой выхода — иод ($\langle \varphi \rangle = 6{,}8$ В), а среди изученных металлов — платина ($\langle \varphi \rangle = 5{,}32$ В). Таким образом, разница в величинах φ у разных элементов достигает ~ 5 В. Для большинства металлов $\langle \varphi \rangle \approx 4 \div 5$ В.

Температурный коэффициент работы выхода α может быть определен с помощью соотношения (10.146):

$$\alpha = (k/e)\,[\ln(A/A_0) + \ln\langle D \rangle]. \qquad (10.150)$$

Однако отсутствие сведений о величине $\langle D \rangle$ для большинства эмиттеров не позволяет сделать это точно. Оценочное значение получают из формулы (10.150) в предположении $\langle D \rangle = 1$:

$$\alpha^* = (k/e) \ln (A/A_0), \tag{10.151}$$

или

$$\alpha^* = [\lg (A/A_0)]/5040. \tag{10.152}$$

Для металлов $|\alpha| \sim 10^{-5}$ В/град, а для полупроводников $|\alpha| \sim (10^{-4} \div 10^{-3})$ В/град. Причиной температурной зависимости φ металлов является их тепловое расширение, а также то, что с ростом T изменяется и постепенно нарушается упорядоченное расположение атомов на данной грани при переходе металла от твердого состояния к жидкому. При этом $\varphi_{(hkl)}$ для плотных граней убывает, а для рыхлых граней возрастает, стремясь к некоторому среднему $\langle \varphi \rangle$, совпадающему приблизительно с $\varphi_{(hkl)}$ для граней с промежуточными значениями этой величины. Таким образом, для разных граней монокристаллов коэффициент α может отличаться не только по величине, но и по знаку. Для ферромагнетиков коэффициент α имеет скачок в точке Кюри. Например, для Ni $\Delta\alpha = (0{,}99 \pm 0{,}17) \cdot 10^{-5}$ В/град.

Экспериментально температурный ход зависимости $\varphi_{(hkl)}(T)$ можно определить также по сдвигу кривой распределения термоэлектронов по энергиям $N(E)$ при изменении температуры катода. Опыт показывает, что распределение термоэлектронов по энергиям для металлов близко к максвелловскому при данной температуре катода. Это, в частности, подтверждает, что прозрачность $D(E)$ практически не изменяется в интервале изменения энергии электронов от нуля до $E \approx 1{,}5$ эВ. При измерении $N(E)$ с помощью энергоанализаторов того или иного типа (см. гл. 2) необходимо учитывать возможные искажения, вносимые в измеряемый спектр за счет объемного заряда у поверхности катода, поля пятен контактной разности потенциалов, магнитного поля тока накала катода, падения напряжения вдоль катода (при прямом накале) и т. д.

В случае эффективных полупроводниковых катодов (например, оксидного катода) распределение $N(E)$ может отличаться от максвелловского, соответствующего заданной температуре T, за счет разогрева электронного газа в электрическом поле при отборе с эмиттера термотока больших плотностей.

Эффект Шоттки. В.а.х. тока термоэлектронной эмиссии не имеют участка, где ток, строго говоря, насыщается. Увеличение анодного напряжения приводит к непрерывному возрастанию тока как у металлических, так и у полупроводниковых катодов. Это связано с тем, что за счет повышения напряженности электрического поля $\mathscr{E}$ у поверхности катода происходит непрерывное снижение потенциального барьера *(эффект Шоттки)*. Вернемся вновь к рис. 10.2 и 10.5. Максимум на потенциальной кривой $U(x)$ располагается в некоторой критической точке $x_к$, где сила зеркального электрического изображения $\mathscr{F}_0 = e^2/4x_к^2$, действующая на вылетающий из металла электрон, оказывается равной силе внешнего ускоряющего поля $\mathscr{F}_\mathscr{E}(x) =$

$= e\mathscr{E}_к(x)$. Приравняв эти силы, получим *)

$$x_к = e^{1/2}/2\mathscr{E}_к^{1/2}. \qquad (10.153)$$

Полная работа выхода электрона из металла

$$e\varphi(\mathscr{E}) = \int_{-b}^{\infty} [F_0(x) - e\mathscr{E}(x)]\,dx = \int_{-b}^{\infty} \mathscr{F}(x)\,dx. \qquad (10.154)$$

Здесь b — некоторая точка внутри металла, где $\mathscr{F}_0(b) = 0$. Сила $\mathscr{F}(x) = \mathscr{F}_0(x) - e\mathscr{E}(x)$ больше нуля при $x < x_к$, равна нулю при $x = x_к$ и меньше нуля при $x > x_к$. Поэтому выражение (10.154) можно переписать в виде

$$e\varphi(\mathscr{E}) = \int_{-b}^{x_к} \mathscr{F}_0(x)\,dx - \int_{x_к}^{\infty} \mathscr{F}_0(x)\,dx - \int_{0}^{x_к} e\mathscr{E}(x)\,dx =$$
$$= e\varphi(0) - (e^2/4x_к) - e\mathscr{E}x_к. \qquad (10.155)$$

Подставив сюда $x_к$ из (10.153), получим

$$e\varphi(\mathscr{E}) = e\varphi(0) - e^{3/2}\mathscr{E}^{1/2}. \qquad (10.156)$$

Это означает, что внешнее поле уменьшает работу выхода на

$$\Delta\varphi_Ш = \varphi(0) - \varphi(\mathscr{E}) = \sqrt{e\mathscr{E}}. \qquad (10.157)$$

Выразив $\Delta\varphi$ в вольтах, а $\mathscr{E}$ — в вольтах на сантиметр, найдем

$$\Delta\varphi_Ш = 3{,}79 \cdot 10^{-4}\mathscr{E}^{1/2}. \qquad (10.158)$$

С учетом шоттковского снижения высоты барьера плотность термоэмиссионного тока

$$j_т = AT^2 \exp(-e\varphi/kT) \exp(e^{3/2}\mathscr{E}^{1/2}/kT) = j_т(0) \exp(e^{3/2}\mathscr{E}^{1/2}/kT), \qquad (10.159)$$

где $j_т(0)$ — ток насыщения при $\mathscr{E} \to 0$ (рис. 10.57).

Выражение (10.159) можно преобразовать к виду

$$\lg[j_т/j_т(0)] = 1{,}906\mathscr{E}^{1/2}/T. \qquad (10.160)$$

Для плоского диода в случае, когда можно пренебречь объемным зарядом, $\mathscr{E} = V_a/d$, где d — расстояние катод — анод. Для цилиндрического диода $\mathscr{E} = V_a/R \ln(R_a/R_к)$, где $R_к$ и R_a — радиусы катода и анода. Отсюда следует, что в координатах $\lg[i_т/i_т(0)]$, $V_a^{1/2}$ в.а.х. термодиодов в области насыщения должны представлять собой линии с наклоном, изменяющимся обратно пропорционально температуре катода. На рис. 10.55 область I соответствует току, ограниченному объемным зарядом, область II — насыщению тока, где объемным зарядом еще нельзя пренебречь ($\lg i_т$ возрастает не пропорционально

*) В СИ $x_к = e^{1/2}\mathscr{E}^{-1/2}/4\,(\pi\varepsilon_0)^{1/2}$.

$V_a^{1/2}$). В области *III* объемным зарядом можно пренебречь, и здесь $\lg i_T \backsim V_a^{1/2}$. Для чисто металлических катодов теория Шоттки не противоречит опытным зависимостям $\lg i_T\ (V_a^{1/2})$ в области *III* в.а.х.

При напряженностях поля $\mathscr{E}_к \approx 3 \cdot 10^8$ В/м из (10.153) следует, что $x_к \approx 1$ нм, т. е. на порядок превышает постоянную решетки, и силу взаимодействия электрона с поверхностью металла можно еще рассматривать как силу электрического изображения. При $\mathscr{E} > \mathscr{E}_к$ наряду с надбарьерным прохождением начинает проявляться туннелирование электронов сквозь барьер. При этом на термоэмиссионный ток начинает накладываться автоэмиссионный ток.

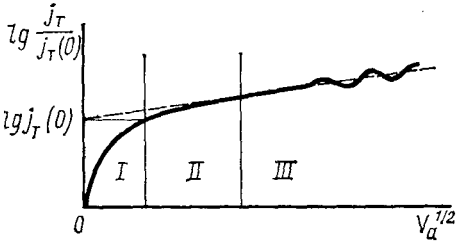


Рис. 10.57

Еще до появления заметной автоэлектронной эмиссии в области *III* на зависимости $\lg i_T\ (V_a^{1/2})$ при тщательных измерениях i_T и V_a (с точностью лучше 1%) можно наблюдать волнообразные отклонения от прямой линии (рис. 10.57) *). Такое поведение тока объясняется особенностями квантовомеханического отражения термоэлектронов от потенциального барьера, ширина и высота которого зависят от напряженности поля (см. рис. 3.9). Вследствие интерференции электронных волн коэффициент прозрачности барьера $\langle D(\mathscr{E})\rangle$ оказывается немонотонной функцией его толщины. При этом

$$\ln \frac{j_T(\mathscr{E})}{j_T(0)} = \frac{e\sqrt{e\mathscr{E}}}{kT} + \ln \frac{\langle D(\mathscr{E})\rangle}{\langle D(0)\rangle}. \qquad (10.161)$$

Сравнение выражения (10.161) с экспериментальными значениями волнообразных отступлений от прямой Шоттки подтверждает хорошее согласие теории с опытом.

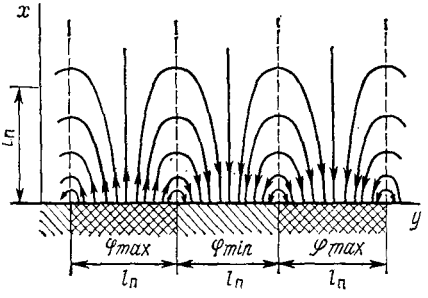


Рис. 10.58

Рассмотренный эффект возрастания j_T с повышением V_a в области *III* в.а.х. называется *нормальным эффектом Шоттки*. Он наблюдается только у катодов с однородной поверхностью.

Для катодов с пятнистой поверхностью в области *III* при $\mathscr{E} \leqslant 10^6$ В/м в.а.х. существенно отличаются от шоттковских прямых (*аномальный эффект Шоттки*). Это объясняется тем, что над такой поверхностью существует поле контактной разности потенциалов (поле пятен), которое накладывается на внешнее поле $\mathscr{E}$ (рис. 10.58). Лишь после того как поле пятен будет скомпенсировано по всей

*) На рис. 10.57 эти волнообразные отклонения для наглядности показаны в сильно увеличенном виде.

поверхности катода внешним полем, ток $j_T(\mathscr{E})$ начнет подчиняться закономерностям, характерным для нормального эффекта Шоттки. Пятнистость поверхности катода может быть связана либо с его поликристаллическим строением (на поверхность выходят грани с разными значениями $\varphi_{(hkl)}$), либо с тем, что на поверхности монокристалла (грань с определенным значением $\varphi_{(hkl)}$) находится несплошной слой адсорбированных атомов. Например, у пленочных катодов

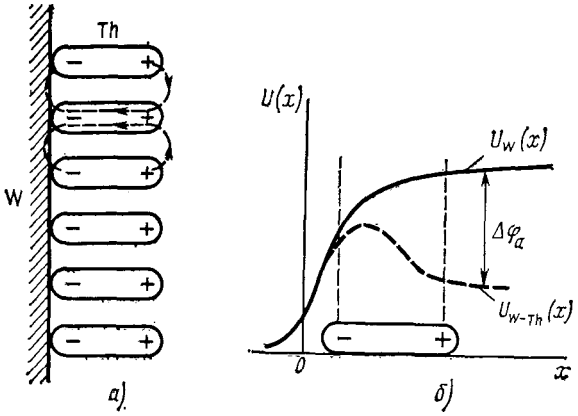


Рис. 10.59

типа торированного вольфрама (W—Th) каждый атом Th, поляризованный адсорбционными силами, удерживающими его на поверхности, превращается в электрический диполь (рис. 10.59, *а*). Двойной слой таких адсорбированных диполей может снизить работу выхода металла $e\varphi_W$ на величину

$$\Delta\varphi_a = \varphi_W - \varphi_{W-Th} = 4\pi N p_a, \qquad (10.162)$$

где N — число диполей на 1 см^2; p_a — дипольный момент одного адсорбированного атома (рис. 10.59, *б*).

Наибольшее значение $\Delta\varphi_a$ соответствует, однако, не мономолекулярному покрытию (степень покрытия $\theta = 1$), а $\theta \approx 0{,}7$, что объясняется всевозрастающим деполяризующим действием соседних диполей друг на друга (рис. 10.59, *а*) по мере уменьшения расстояния между ними. При степени покрытия $\theta > 0{,}7$ эффект деполяризации оказывает большее влияние на величину $\Delta\varphi_a$, чем возрастание поверхностной плотности диполей N. При $\theta \geqslant 2$ работа выхода катода стремится к работе выхода покрытия. Величина $\theta = 2 \div 3$ слоя близка к радиусу экранирования Дебая для металлов.

В теории «пятен» Ленгмюра аномальный эффект Шоттки объясняется тем, что при $\theta < 1$ адсорбированные атомы (например, атомы Th на W) расположены на поверхности W не упорядоченно, а сосредоточены в «островках» («пятнах»). В областях, где нет покрытия, $\varphi = \varphi_{max}$, а в области «островков» $\varphi = \varphi_{min}$ (см. рис. 10.58). Различия в локальных значениях $\varphi_л$ создают над поверхностью поле

пятен $\mathscr{E}_п$ контактной разности потенциалов. В областях, где $\varphi = \varphi_{min}$, при этом возникает барьер поля пятен, препятствующий эмиссии электронов. Электронно-микроскопические исследования подтверждают неоднородное распределение центров эмиссии по поверхности торированного вольфрама. Размеры неоднородностей $l_п$ порядка 1 мкм. При разности работ выхода между соседними участками $\Delta\varphi \sim 1$ В напряженность поля пятен $\mathscr{E}_п$ составляет $(\Delta\varphi/l_п) \sim 10^6$ В/м. Этим объясняется, почему для торированного вольфрама аномальный эффект Шоттки наблюдается при $\mathscr{E} \leqslant 10^6$ В/м. Внешнее поле напряженностью $\mathscr{E} > 10^6$ В/м компенсирует $\mathscr{E}_п$ на участках с $\varphi = \varphi_{min}$ (см. рис. 10.58). Термоэмиссионный ток с этих участков при $\mathscr{E} > \mathscr{E}_п$ резко возрастает. На участках с $\varphi = \varphi_{max}$ при этом ток возрастает в соответствии с нормальным эффектом Шоттки.

Полупроводниковые термокатоды. Ток термоэлектронной эмиссии из полупроводникового катода без учета эффекта Шоттки определяется формулой (10.149). Вопрос о проникновении внешнего электрического поля в полупроводник рассматривался ранее в связи с автоэлектронной эмиссией из полупроводников (см. § 10.2). Было показано, что под действием поля изменяется концентрация электронов в приповерхностном слое и происходит изгиб зон в области, толщина которой равна радиусу экранирования Дебая r_D (см. рис. 10.7). Для полупроводников с концентрацией электронов $n = 10^{14} \div 10^{18}$ см$^{-3}$ $r_D \approx 0{,}01 \div 1$ мкм (10^2—10^4 атомных слоев). Такая большая глубина проникновения поля приводит к тому, что сила взаимодействия вылетающего из полупроводника электрона со своим электрическим изображением при малом расстоянии x от поверхности полупроводника будет меньше $e^2/4x^2$, так как индуцированный в полупроводнике заряд уже нельзя считать расположенным на поверхности. По этой причине в полупроводниках, как следует из формулы (10.153), $x_к = 10^{-8} \div 10^{-7}$ м, а $\mathscr{E}_к = 10^4 \div 10^6$ В/см, т. е. теория Шоттки применима при меньших по сравнению с металлами напряженностях поля. На проникновение внешнего поля в полупроводник существенное влияние могут оказывать *поверхностные состояния*. Если характерное время заполнения и освобождения этих состояний электронами мало (быстрые поверхностные состояния), то они могут успеть экранировать объем полупроводника при индуцировании в нем заряда вылетающим электроном. При этом можно считать, что весь наведенный заряд, как и в металлах, распределен по поверхности полупроводника. Поверхностные состояния могут также ослаблять изгиб зон вблизи поверхности, т. е. экранировать объем полупроводника от проникновения в него внешнего электрического поля $\mathscr{E}$.

На рис. 10.60 приведены для сравнения температурные зависимости плотностей термоэлектронных токов насыщения для металлов (W, Mo), пленочных катодов (W—Th), L-катода, прессованного металлопористого катода Ni—Ba, оксидного катода и боридного катода (гессаборида лантана LaB_6). Причиной наибольшей эффективности оксидного катода, имеющего состав $[BaSrCa(O)_3]$ или $[BaSr(O)_2]$, может быть, например, образование очень малого или даже отри-

цательного электронного сродства $\chi_{эфф} < 0$ на поверхности зерен SrO при их активировании адсорбированными атомами Ba (рис. 10.61).

В активированном Ba(Sr)O—катоде в области низких температур—энергия активации проводимости равна ~0,1 эВ, а в области высоких температур эта энергия порядка 1 эВ. В. Шокли и В. Рид показали, что в полупроводниках с $\Delta E_g > 1$ эВ основным механиз-

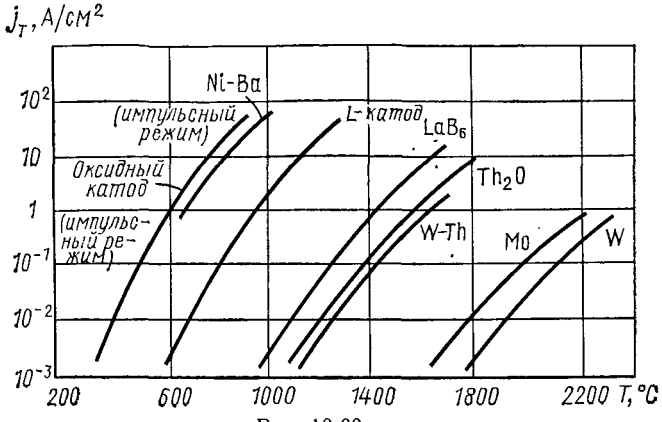


Рис. 10.60

мом термического возбуждения электронов и дырок является механизм, связанный с промежуточным переходом на дефекты, в том числе поверхностные состояния. Это находится в согласии со схемой рис. 10.61. Здесь низкотемпературная проводимость связана с поверхностными состояниями (атомы Ba на зернах SrO), а высокотемпературная—с термоэлектронной эмиссией через вакуум пор. Расчеты, основанные на модели отрицательного электронного сродства, показывают, что при $T = 1000$ K оксидный катод может обеспечить плотность тока $j_T \approx 25$ А/см^2, что подтверждается экспериментом (см. рис. 10.60).

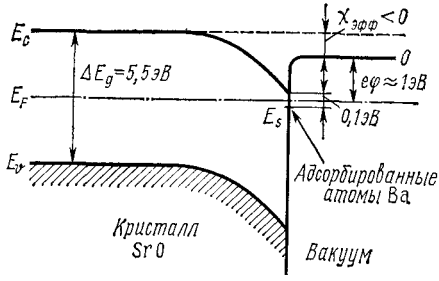


Рис. 10.61

Большая пористость таких катодов (20—80 %) вызывает также эффект возрастания эффективной эмиттирующей площади катода при «провисании» внешнего тянущего поля в поры, что может быть одной из причин аномального эффекта Шоттки, характерного для катода с неоднородной поверхностью. Причиной наблюдаемого при импульсном режиме работы эффекта резкого возрастания эмиссионного тока может быть вторичная электронная эмиссия в порах катода, возникающая за счет ускорения сильным полем термоэлектронов до энергии $E_p > E_p^I$, где E_p^I—первая критическая энергия ($\sigma = 1$) (см. рис. 10.53).

Для оксидного катода характерно, что распределение эмиттированных электронов по энергиям не соответствует максвелловскому спектру $N(E)$ с температурой, равной температуре металлической подложки катода. Оказывается, что в оксидном катоде температура электронного газа T_e на несколько сотен градусов превышает температуру подложки (керна). Характерное для оксидного катода явление *искрения* обусловлено перегревом оксидного покрытия джоулевым теплом отбираемого термотока. Оно приводит к носящему взрывной характер тепловому пробою покрытия. Искрение не позволяет достичь токов насыщения на в.а.х. для хорошо активированных оксидных катодов. В режиме коротких (микросекундных) импульсов при достаточно высоких анодных напряжениях плотности токов, отбираемых с оксидного катода, достигают 200 А/см^2.

Подробное рассмотрение технологии изготовления, механизмов работы, а также вопросов долговечности эффективных термокатодов выходит за рамки данной главы, посвященной **физическим основам** эмиссионной электроники.

§ 10.10. ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ И ТЕРМОИОННАЯ ЭМИССИЯ

Термодинамический вывод уравнения Саха — Ленгмюра. С нагретых до высокой температуры твердых тел наблюдается испарение атомов (молекул), термоэлектронная эмиссия, а также эмиссия тяжелых положительно или отрицательно заряженных частиц — ионов. В виде ионов могут испаряться с поверхности как атомы самого нагреваемого вещества (например, чистого металла), так и атомы примесей, диффундирующие из объема к поверхности нагретого тела. Явление испускания ионов нагретыми твердыми телами называют *термоионной эмиссией* или просто *ионной эмиссией*. Этот вид эмиссии тяжелых частиц наблюдается за счет *поверхностной ионизации* атомов и молекул, которую можно наблюдать, направляя на поверхность раскаленного металла атомный или молекулярный пучок, либо помещая раскаленную мишень и коллектор ионов в пары исследуемого вещества. Для удобства образование положительных ионов связывают с положительной *поверхностной ионизацией*, а отрицательных — *с отрицательной*. Явление поверхностной ионизации атомов Cs на поверхности W впервые наблюдали И. Ленгмюр и К. Кингдон (1923). Если на поверхность тела падает поток ионов, то часть из них будет слетать с поверхности в виде нейтральных атомов. Этот процесс называют *частичной поверхностной нейтрализацией*.

Для количественной характеристики поверхностной ионизации используют либо *степень поверхностной ионизации*

$$\alpha = n_i/n_a, \tag{10.163}$$

где n_i — число слетающих с поверхности ионов; n_a — число слетающих с той же поверхности за то же время атомов, либо *коэффициент поверхностной ионизации*

$$\beta = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{n_a + n_i} = \frac{\alpha}{1+\alpha}. \qquad (10.164)$$

Очевидно, что в стационарном состоянии число падающих на поверхность частиц n должно равняться числу слетевших с поверхности частиц $n_a + n_i$. Из (10.164) видно, что при $\alpha \gg 1$ коэффициент $\beta \approx 1$, а условию $\alpha \ll 1$ соответствует $\beta \approx \alpha$. Так как либо $n_i > n_a$, либо $n_i < n_a$, но всегда $n_i < n$, то $0 \leqslant \alpha \leqslant \infty$, а $0 \leqslant \beta \leqslant 1$. Плотность ионного тока при поверхностной ионизации

$$j_{\text{пи}} = en_i = en\beta. \qquad (10.165)$$

Если $n = \text{const}$, то $j_{\text{пи}} \backsim \beta$.

Исходя из статистической или термодинамической картины явления, можно вывести уравнение, описывающее зависимость степени поверхностной ионизации α от температуры поверхности T и параметров, характеризующих поверхность (работа выхода $e\varphi$) и взаимодействующую с ней атомную систему (потенциал ионизации V_i). Необходимо также знать отношение статистических весов ионного и атомного состояний (g_i/g_a) *):

$$\alpha = \frac{g_i}{g_a} \exp\left[\frac{e(\varphi - V_i)}{kT}\right]. \qquad (10.166)$$

Это выражение называется *уравнением Саха—Ленгмюра*. Как известно из термодинамики, константа равновесия C некоторой реакции типа $M \rightleftarrows M^+ + e$ равна $\ln(n_e n_i / n_a)$. Рассмотрим газообразную систему, состоящую из атомов металла M, ионов того же металла M^+ и электронов, которая находится в равновесии со стенками замкнутого металлического сосуда M, имеющими высокую температуру T. Хотя в среднем число частиц, падающих на стенку и уходящих с нее, одинаково, испускаться в сосуд в каждый данный момент могут не те частицы, которые в этот момент попали из объема на стенку. При максвелловском распределении по скоростям поток электронов, уходящих из объема через 1 см^2 стенки в 1 с, равен:

$$\frac{1}{4} n_e \langle v_e \rangle (1 - \langle R \rangle) = \frac{1}{4} n_e \left(\frac{8kT}{\pi m_e}\right)^{1/2} (1 - \langle R \rangle), \qquad (10.167)$$

где $\langle R \rangle$—средний по спектру $N(E)$ коэффициент отражения электронов.

В стационарном состоянии этот поток равен току термоэлектронной эмиссии из стенки:

$$\frac{1}{4} n_e \left(\frac{8kT}{\pi m_e}\right)^{1/2} (1 - \langle R \rangle) = \frac{A}{e} (1 - \langle R \rangle) T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \qquad (10.168)$$

---

*) О понятии статистического веса состояния g см. в § 3.3. Здесь лишь напомним, что g характеризует число способов, какими может реализоваться данное состояние. Например, для атома Na $g_a = 2$ (из-за спина электрона), а для иона $Na^+ g_i = 1$ (есть только один способ отнять электрон). Отметим также, что в уравнение (10.166) в случае монокристаллов следует подставлять $\varphi = \varphi_{(hkl)}$ для данной грани.

где $A = 4\pi m_e k^2 e/h^3$ — зоммерфельдовская постоянная термоэлектронной эмиссии.

Из уравнения (10.168) получим

$$n_e = \frac{4A}{e}\left(\frac{\pi m_e}{8k}\right)^{1/2} T^{3/2} \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \qquad (10.169)$$

или

$$n_e = \frac{2\,(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right). \qquad (10.170)$$

Зная n_e, можно определить отношение $(n_i/n_a) = \alpha$ из термодинамического выражения для константы равновесия $C = \ln(n_e n_i/n_a)$ рассматриваемой реакции:

$$\ln\frac{n_e n_i}{n_a} = \ln\left[2\,\frac{g_i}{g_a}\,\frac{(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3}\right] - \frac{eV_i}{kT} + \frac{3}{2}\ln T. \qquad (10.171)$$

Подставляя сюда значение n_e из (10.170), получим

$$\ln\frac{n_i}{n_a} = \ln\frac{g_i}{g_a} - \frac{e\,(V_i - \varphi)}{kT}, \qquad (10.172)$$

или

$$\frac{n_i}{n_a} = \frac{g_i}{g_a}\exp\left[\frac{e\,(\varphi - V_i)}{kT}\right]. \qquad (10.173)$$

Это отношение n_i/n_a соблюдается лишь у поверхности металла. Вдали от поверхности плазма будет изотермической и нейтральной, т. е. с равными концентрациями электронов и ионов. Расстояние, на котором происходит это выравнивание, равно дебаевскому радиусу r_D.

В опытах по изучению поверхностной ионизации на разогретых поверхностях металла нет термодинамически равновесной смеси из атомов, ионов и электронов. При этом на поверхность падает лишь поток нейтральных атомов. Однако если адсорбированные на поверхности атомы успевают прийти в термодинамическое равновесие с поверхностью, то их состояние не будет отличаться от состояния атомов в рассмотренной системе. Следовательно, сказанное все для равновесной смеси будет применимо к потоку одних атомов. Если на поверхность падают частицы с очень большими скоростями, то и отраженные частицы будут иметь скорости, значительно превышающие тепловые. Такие частицы не успевают за время их существования на поверхности прийти в термодинамическое равновесие с ней. Очевидно, для таких быстрых частиц уравнение Саха—Ленгмюра (10.173) не будет характеризовать степень поверхностной ионизации. Равновесие может отсутствовать, а следовательно, уравнение (10.173) не будет выполняться и в том случае, если обмен электронами между адсорбированным атомом (адатомом) и подложкой затруднен по тем или иным причинам.

Статистическая теория поверхностной ионизации. Если рассмотренные ограничения отсутствуют, то адсорбированный атом успевает за время своей жизни на поверхности прийти с ней в равновесие.

При этом покидать поверхность он будет с максвелловским распределением по скоростям, соответствующим температуре подложки T. Адсорбированный атом (сокращенно *адатом*), например адатом щелочного металла, отдавший валентный электрон подложке, называется *атомным остовом*. При нахождении адатома на поверхности существует единая система адатом—металл, в которой валентный электрон имеет обобществленное состояние, т. е. за счет туннелирования сквозь узкий барьер «электронные облака» с плотностью $|\psi_0|^2$ распределены по объему как адатома, так и подложки (рис. 10. 62). Естественно, что состояния, соответствующие глубоким уровням атомов (K-, L-оболочки), остаются при этом практически неизменными. Покидая поверхность, атомный остов может захватить электрон. При этом он испарится в виде нейтрального атома. Если электрон останется в подложке, то частица удалится в виде иона. В первом случае для удаления необходима работа испарения атома l_a, во втором—работа удаления иона l_i. При удалении адатома с поверхности металла валентный электрон атомного остатка будет находиться в состоянии «коллективизации» вплоть до некоторого критического расстояния $x<x_{кр}$ адатома от поверхности (рис. 10.62,*в*). Начиная с $x>x_{кр}$, вероятность туннельного эффекта сквозь широкий потенциальный барьер становится близкой к нулю (рис. 10.62,*г*), хотя в принципе, если бы адатом удалялся от поверхности бесконечно медленно (адиабатический процесс), туннелирование было бы возможным вплоть до $x=\infty$. Длина $x_{кр}$ называется *критическим расстоянием перезарядки*. Если уровень E_a валентного электрона в адатоме лежит в области энергий, соответствующей зоне проводимости металла, то по статистике Ферми—Дирака вероятность

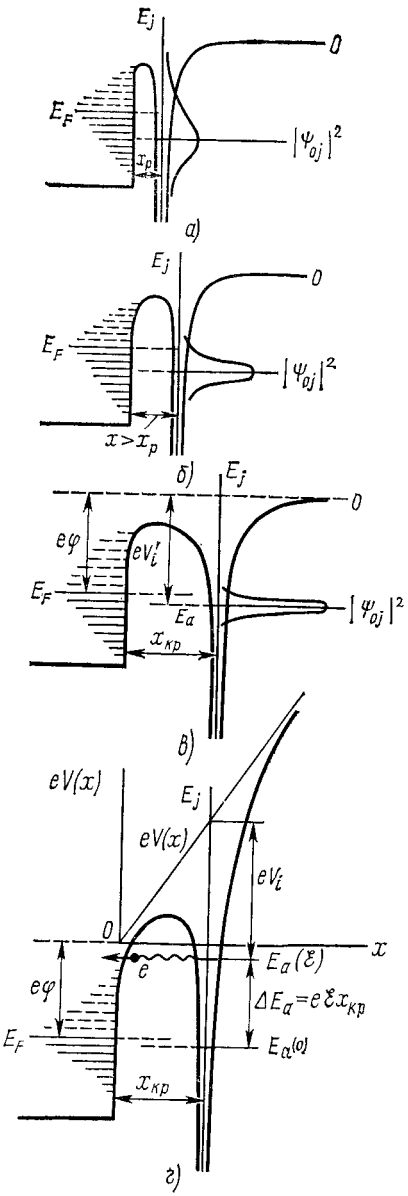


Рис. 10.62

заполнения его электроном

$$f_F(E_a)=\left[1+\exp\left(\frac{E_a-E_F}{kT}\right)\right]^{-1}, \qquad (10.174)$$

где E_a—уровень валентного электрона в адатоме; E_F—уровень электрохимического потенциала в металле. Вероятность того, что уровень E_a будет свободным,

$$1-f_F(E_a)=\left[1+\exp\left(-\frac{E_a-E_F}{kT}\right)\right]^{-1}. \qquad (10.175)$$

Отношение этих вероятностей характеризует степень поверхностной ионизации, т. е. вероятность того, что начиная с расстояния $x=x_{кр}$ адатом превращается либо в ион, либо в нейтральный атом:

$$\left(\frac{f_{Fi}}{f_{Fa}}\right)_{x_{кр}}=\left(\frac{n_i}{n_a}\right)_{x_{кр}}=B\exp\left(-\frac{E_a-E_F}{kT}\right). \qquad (10.176)$$

Здесь $B=g_i/g_a$ (в рассматриваемом случае одновалентного атома $B=1/2$).

Как видно из рис. 10.62,

$$E_a-F_F=e(\varphi-V_i'), \qquad (10.177)$$

где V_i'—ионизационный потенциал адатома при его нахождении на расстоянии $x=x_{кр}$ от поверхности металла.

Подставляя (10.177) в (10.176), получим

$$\left(\frac{n_i}{n_a}\right)_{x_{кр}}=\frac{g_i}{g_a}\exp\left[\frac{e(\varphi-V_i')}{kT}\right]. \qquad (10.178)$$

При $x<x_{кр}$, когда существует единая система металл—адатом, V_i' не равен потенциалу ионизации V_i свободного атома ($x=\infty$), т. е. уровень E_a смещается из-за влияния поля подложки. Можно показать *), что

$$V_i'(x_{кр})=V_i+\frac{1}{e}[l_a(x_{кр})-l_i(x_{кр})], \qquad (10.179)$$

где l_a и l_i—соответственно энергии удаления атома и иона с равновесного расстояния $x=x_p$ до ∞.

С учетом (10.179) выражение (10.178) принимает вид

$$\left(\frac{n_i}{n_a}\right)_{x_{кр}}=\frac{g_i}{g_a}\exp\left[\frac{e(\varphi-V_i)+l_i(x_{кр})-l_a(x_{кр})}{kT}\right]. \qquad (10.180)$$

Но при движении адатома в промежутке от $x=x_p$ до $x=x_{кр}$ из-за интенсивного туннелирования электронов сквозь узкий барьер (рис. 10.62) нельзя различить, в каком зарядовом состоянии находится атомный остов. Его зарядовое состояние становится достаточно определенным лишь при $x>x_{кр}$. Это означает, что в (10.180) $l_i(x_{кр})=l_a(x_{кр})$, следовательно, вновь приходим к уравнению Саха—

*) См., например, [21, с. 461].

Ленгмюра (10.173). Поскольку при $x < x_{кр}$ зарядовые состояния атомных остовов неразличимы, отсюда вытекает тождественность величин n_i/n_a как при поверхностной ионизации атомов, так и при частичной поверхностной нейтрализации пучка ионов. Очевидно, установленные закономерности в равной мере относятся к испусканию ионов за счет поверхностной ионизации примесей или атомов самого металла (явление термоионной эмиссии). Согласно уравнению Клаузиуса—Клапейрона число атомов, испаряющихся с поверхности в единицу времени,

$$n_a = bT^{1/2} \exp[-l_a/kT], \qquad (10.181)$$

где $b = \text{const}$. Следовательно, температурная зависимость плотности ионного тока при термоионной эмиссии имеет вид

$$j_{\text{тиэ}}(T) = en_i'(T) = ebBT^{1/2} \exp\left[-\frac{e(V_i - \varphi) + l_a}{kT}\right]. \qquad (10.182)$$

Температурную зависимость плотности ионного тока при поверхностной ионизации $j_{\text{пи}} = en_i$ можно записать в явном виде, если учесть зависимость от T ричардсоновской работы выхода из металла:

$$\varphi(T) = \varphi_0(T_0) + a(T - T_0). \qquad (10.183)$$

Подставляя выражение (10.183) в (10.173), получим

$$\alpha = \frac{g_i}{g_a} \exp\left(\frac{ea}{k}\right) \exp\left[\frac{e\varphi_0 - V_i}{kT}\right], \qquad (10.184)$$

или

$$\alpha = B_1 \cdot 10^{(5040/T)(\varphi_0 - V_i)}, \qquad (10.185)$$

где $B_1 = (g_i/g_a)\exp(ea/k)$, а φ_0 и V_i выражены в вольтах.

Сравнение теории с экспериментом. Экспериментальные исследования поверхностной ионизации в большинстве случаев подтверждают правильность уравнения Саха—Ленгмюра. Они проведены для атомов многих элементов и молекул различных соединений на разных поверхностях (тугоплавкие металлы, карбиды, бориды и др.). Измерения ионных токов производятся на выходе масс-спектрометра с помощью открытого электронного умножителя. Это позволяет выделять ионы только определенного сорта и определять очень малые значения α и β. Температурные кривые степени поверхностной ионизации получаются различными (независимость β от T, падение β с ростом T, возрастание β с повышением T) в зависимости от величины и знака разности $(V_i - \varphi)$. Например, для Cs на W $(e(V_i - \varphi) \ll kT)$ $\beta \cong 100\%$ во всем исследованном диапазоне температур (1000—2000 К), как это и следует из выражения (10.186). При более низких температурах коэффициент β резко падает из-за уменьшения работы выхода из металла при адсорбции цезия на вольфраме. Температура T^*, при которой начинается резкий спад ионного тока, называется *температурным порогом* поверхностной ионизации. Запишем формулу для β в явном виде:

$$\beta = \frac{n_i}{n} = \frac{1}{1 + \alpha^{-1}} = \left\{1 + \frac{g_a}{g_i} \exp\left[\frac{e(V_i - \varphi)}{kT}\right]\right\}^{-1}. \qquad (10\,186)$$

При $e(V_i-\varphi)\sim kT$ (K на W) коэффициент β уменьшается с ростом T. При $e(V_i-\varphi)\gg kT$ (Na на W) коэффициент β возрастает с повышением температуры.

Исследование спектра ионов $N(E)$ при поверхностной ионизации показало, что они имеют максвелловское распределение по скоростям с температурой, равной температуре раскаленной подложки. Молекулы соединений (например, щелочно-галоидных солей) на разогретой поверхности металла вначале диссоциируют на атомы, а затем уже атомы ионизируются на поверхности независимо от предыстории их попадания на поверхность.

Влияние электрического поля на поверхностную ионизацию. Величина α возрастает с увеличением напряженности внешнего поля $\mathscr{E}$, «тянущего» ионы от поверхности ($d\alpha/d\mathscr{E}>0$). Причиной этого является уменьшение, по Шоттки, работы удаления иона l_i с однородной поверхности ($l_i(\mathscr{E})=l_i(0)-e\sqrt{e\mathscr{E}}$). При этом

$$\alpha(\mathscr{E})=\alpha(0)\exp\left(\frac{e^{3/2}\mathscr{E}^{1/2}}{kT}\right). \qquad (10.187)$$

Опыты показывают, что $\lg j_{\text{пи}}$ действительно линейно возрастает с увеличением $\mathscr{E}^{1/2}$ вплоть до напряженностей порядка $2\cdot10^8$ В/м. Внешнее электрическое поле смещает температурные пороги поверхностной ионизации в сторону меньших температур. При $e(\varphi-V_i)\gg kT$ температура T^* линейно зависит от $\mathscr{E}^{1/2}$ в интервале изменения напряженностей поля $3\cdot10^6<\mathscr{E}<7\cdot10^8$ В/м. Например, при поверхностной ионизации CsCl на W наблюдается смещение температурного порога от $T^*=800\div1000$ K (при $\mathscr{E}\approx0$) до $T^*=350\div400$ K (при $\mathscr{E}=7\cdot10^8$ В/м).

В случае когда напряженность поля $\mathscr{E}\sim10^{10}$ В/м, поверхностная ионизация может наблюдаться даже при $e(V_i-\varphi)\gg kT$ из-за повышения энергетического уровня E_a электрона в атомном остове на $\Delta E_a(x)=E_a(x)-E_a(x_0)\approx e\mathscr{E}x$, где x — расстояние атома от поверхности (рис. 10.62, *г*). Если при $x\leqslant x_{\text{кр}}$ для $\mathscr{E}=\mathscr{E}^*$ уровень E_a поднимается до уровня Ферми в металле E_F, то вероятность поверхностной ионизации резко возрастет. При $\mathscr{E}>\mathscr{E}^*$ коэффициент $\beta\to100\%$.

В сильном электрическом поле при $V_i\gg\varphi$ на поверхностную ионизацию большое влияние должен оказывать геометрический рельеф поверхности металла. Разница в напряженностях поля $\mathscr{E}$ над выступами и впадинами приводит к тому, что при заданной разности потенциалов между источником ионов и коллектором над одними участками источника $\mathscr{E}>\mathscr{E}^*$, в то время как над другими $\mathscr{E}<\mathscr{E}^*$. Вследствие этого и плотности ионных токов, отбираемых с различных точек r_s поверхности, будут разными. Можно подобрать такое поле, для которого рельеф поверхности будет оптимально влиять на величину $j_{\text{пи}}(r_s)$ (*десорбция полем* или *автоионизация*). Зависимость степени ионизации от $\mathscr{E}$ позволяет получать изображения поверхности монокристаллов с рекордным разрешением ($\sim0{,}2$ нм) в так называемом *ионном проекторе* Э. Мюллера (1951). Этот проектор подобен автоэлектронному (см. рис. 10.6), но в от-

личие от него изображение кончика острия (радиус $r \leqslant 0{,}1$ мкм) на экране (радиус $R \approx 10$ см) получается здесь за счет бомбардировки экрана положительными ионами (ионолюминесценция), образовавшимися у поверхности изучаемой грани при автоионизации атомов (обычно H или He) в сильном электрическом поле. Увеличение ионного проектора такое же, как и электронного, т. е. $(R/r) \approx 10^6$. Однако за счет меньшего по сравнению с автоэлектронной эмиссией разброса ионов по тангенциальным составляющим скорости v_{it} *), а также за счет уменьшения влияния дифракции при снижении длины волны де Бройля $\lambda_i = h/M_i v_i$ ионный проектор позволяет видеть на поверхности отдельные атомы. Разрешение (в нанометрах) приближенно выражается формулой

$$\delta = (6 \cdot 10^{-2} T r/\mathscr{E})^{1/2}, \qquad (10.188)$$

где T — температура острия, К; r — радиус острия, нм; $\mathscr{E}$ — напряженность поля, ГВ/м.

Отображающий газ (обычно He) напускают в колбу при давлении $(1 \div 4)\,10^{-3}$ Па. Отдельные атомы изучаемой поверхности как бы являются сверхминиатюрными остриями, над которыми напряженность поля достигает максимального значения. В зависимости от того, насколько они выступают над поверхностью определенной грани, над каждым из них образуется $10^4 — 10^6$ ионов в 1 с, т. е. ионный ток, идущий от отдельного атома, равен $10^{-15} — 10^{-13}$ А. На поверхности острия радиусом 100 нм содержится примерно 10^5 атомов, выступающих настолько, чтобы вызвать автоионизацию атома за счет туннельного перехода электрона из основного состояния атома на уровни, лежащие выше уровня Ферми (рис. 10.62, *г*). Полный ионный ток на весь экран составит $\sim 10^{-9}$ А. Для усиления яркости изображения при столь малом токе ионов применяют усилители на микроканальных пластинах (МКП) и электронно-оптические усилители яркости. На рис. 10.63 приведена фотография совершенного кристалла платины полусферической формы радиусом $\sim$200 нм. На ней выявляется около 300 различных граней (бóльшая часть их проектируется в виде колец), представляющих почти идеальные плоские сетки с отдельными разрешенными атомами (светлые точки), отстоящими друг от друга на 0,278 нм.

Отрицательная поверхностная ионизация. Атомы некоторых элементов, а также многие молекулы и радикалы обладают способностью присоединять к себе «лишний» электрон. При этом возникает отрицательный ион, который является энергетически устойчивой квантовой системой с определенным энергетическим уровнем «лишнего» электрона. Работу, необходимую для удаления этого электрона за пределы атома, называют *сродством атома к электрону* и обозначают χ_a. Теоретический расчет электронного сродства, проведенный для атома водорода, дает значение $\chi_a = 0{,}754$ эВ. Заметное

*) Этот разброс, а следовательно, радиус так называемого *кружка рассеяния* на экране уменьшается в ионном проекторе также за счет охлаждения острия до очень низкой температуры (обычно ~ 20 К).

значение χ_a имеется у атомов галогенов, кислорода, серы и некоторых других элементов (см. табл. 6.8). Отличное от нуля электронное сродство атомов обусловливает явление *отрицательной поверхностной ионизации*. Испаряясь с поверхности металла, адатом с $\chi_a \neq 0$ может стать отрицательным ионом, если на критическом

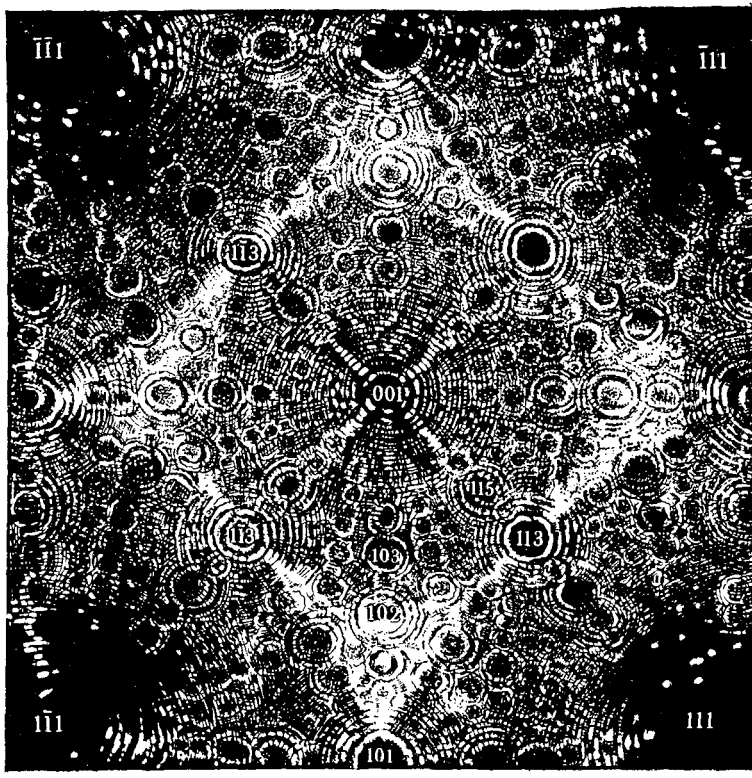


Рис. 10.63

расстоянии перезарядки $x = x_{кр}$ уровень $E'_a = -\chi'_a$ окажется занятым электроном. Степень отрицательной поверхностной ионизации описывается уравнением, аналогичным уравнению Саха—Ленгмюра:

$$\alpha^- = \frac{n_{\bar{i}}}{n_a} = \frac{g_{\bar{i}}}{g_a} \exp\left[\frac{\chi_a - e\varphi}{kT}\right]. \qquad (10.189)$$

При $\chi_a - e\varphi \gg kT$ имеем $n_a \gg n_{\bar{i}}$, т. е. $n = n_a + n_{\bar{i}} \approx n_a$. Отсюда

$$\beta^- = \frac{n_{\bar{i}}}{n} = \frac{g_{\bar{i}}}{g_a} \exp\left(\frac{\chi_a - e\varphi}{kT}\right). \qquad (10.190)$$

Таким образом, β^- будет иметь заметные значения лишь при малых φ. При измерении плотности ионного тока отрицательной поверхностной ионизации $j_{\text{пи}} = en\beta^-$ возникают трудности, связанные с паразитным электронным током термоэлектронной эмиссии, который при высокой температуре металла намного превышает ток отрицательных ионов. Для запирания электронного тока применяют магнитные поля, масс-спектрометры. Измерение токов отрицательной поверхностной ионизации позволяет определять χ_a, аналогично тому как метод положительной поверхностной ионизации может быть использован для измерения V_i.

Явление поверхностной ионизации используется в термоэлекронных преобразователях энергии, источниках ионов для масс-спектров, ионных движителях, для создания потоков ионов, а также при детектировании атомных и молекулярных пучков (например, в разделительном мазере).

§ 10.11. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Явления, наблюдаемые при ионной бомбардировке твердых тел. Бомбардировка твердого тела ионами сопровождается рядом явлений, которые при подходящих условиях могут быть разделены (хотя бы частично) и изучены каждое в отдельности. Попадая из плазмы, окружающей изучаемое вещество при газовом разряде, или из специального ионного источника (ионной пушки) на поверхность твердого тела, ион испытывает тормозящее воздействие со стороны атомов мишени. Столкновения иона с атомами можно подразделить на *упругие* (точнее *квазиупругие*) и *неупругие*. При упругих столкновениях кинетическая энергия падающего иона передается атомам твердого тела как целому. Результатом таких взаимодействий будет смещение атомов из узлов кристаллической решетки твердого тела, т. е. образование дефектов Френкеля, генерация фононов, генерация так называемых *фокусонов*, приводящая к *катодному распылению*, *вторичная ионная эмиссия*.

В результате неупругих взаимодействий происходит возбуждение электронов твердого тела путем внутризонных и межзонных переходов. При этом можно наблюдать такие явления, как *ионно-электронная эмиссия*, *радиационная* (*индуцированная* или *возбужденная*) *проводимость*, возбуждение свечения (в частности, *ионолюминесценция*). Все эти явления наблюдаются при взаимодействии с твердым телом сравнительно медленных атомных частиц (ионы и атомы с энергией от нескольких электрон-вольт до десятков килоэлектронвольт). При еще бо́льших энергиях (100 кэВ—2 МэВ) в твердом теле с заметной вероятностью начинают протекать ядерные реакции типов (p, α), (d, p), (d, α), поскольку кинетическая энергия налетающей атомной частицы (p, d, α) оказывается достаточной для преодоления потенциального барьера, обусловленного кулоновскими силами расталкивания ядер.

Происходящие на поверхности твердого тела при ионной бомбардировке процессы существенно зависят от химического состава и кристаллической структуры поверхности и приповерхностного слоя мишени, поскольку глубина проникновения в вещество ионов с малой и средней энергиями ($E_i < 100$ кэВ) не превышает 1 мкм.

В монокристаллических мишенях наблюдаются резко выраженные *ориентационные эффекты*, связанные с анизотропией свойств кристаллов для разных кристаллографических направлений $\langle hkl \rangle$. Глубина проникновения иона с заданной энергией в монокристалл зависит от угла падения φ ионного пучка на поверхность кристалла (от угла φ между направлением движения иона и кристаллографическими осями кристалла). Результатом этого является *эффект каналирования* ионов в монокристаллах и связанный с ним *эффект блокировки* (*эффект теней*), а также зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии $\gamma_к$ и коэффициентов катодного распыления K° и $K^\pm$ от угла φ падения пучков ионов на поверхность заданной грани (hkl) монокристалла. Поэтому для монокристаллов следует указывать, для какой грани и при каком угле падения φ измерен, например, коэффициент $\eta_{к\,(hkl)\varphi}$.

Из сказанного очевидно, что изучение явлений, наблюдаемых при бомбардировке различными ионами твердых тел, может служить мощным средством *диагностики поверхности*. К ионным методам диагностики, которые применяются для изучения элементного состава, кристаллической структуры, ориентации адатомов, нарушений структуры и т. д. поверхности, относятся также *рассеяние медленных ионов* ($E_i \approx 0{,}5 \div 10$ кэВ) поверхностными атомами и *резерфордовское рассеяние быстрых ионов* ($E_i \approx 1 \div 2$ МэВ). Последний метод позволяет также путем наблюдения каналирования и блокирования хорошо коллимированного пучка быстрых ионов исследовать точечные дефекты в монокристаллах и даже определять местоположение примесных атомов в решетке. Эти методы особенно важны в настоящее время, когда ионные пучки широко используются в электронной технике для создания материалов с заданными свойствами поверхности и приповерхностного слоя за счет *ионного легирования* металлов, полупроводников и диэлектриков (*ионная имплантация*).

Вторичная ионная эмиссия. Первичный ион, ударившись о поверхность, может передать запас своей кинетической энергии атому мишени. Если переданная при столкновении энергия превышает теплоту испарения атома, а его импульс направлен в сторону вакуума, то такой атом покидает поверхность. Зарядовое состояние ушедшей с поверхности атомной частицы устанавливается на некотором расстоянии $x_{кр}$ от поверхности, когда практически прекращается туннельный обмен электронами между твердым телом и покидающей его частицей (см. рис. 10.62, *в*). Часть атомов будет покидать мишень в виде ионов. Эту компоненту вторичного (движущегося от поверхности) потока частиц принято называть *вторичной ионно-ионной* или *вторичной ионной эмиссией*.

При вторичной ионной эмиссии могут эмиттироваться не только положительные, но и отрицательные ионы (когда атом обладает не

равным нулю электронным сродством χ_a). Коэффициент положительной вторичной ионной эмиссии обозначают K^+, а отрицательной — K^-. Если атомная частица покидает поверхность в виде нейтрали (атом, молекула или кластер), то говорят о *катодном распылении*. Коэффициент катодного распыления обозначают K°. Коэффициент K^+ есть отношение числа положительных вторичных ионов n_{is}^+, выбитых из мишени, отнесенное к одному упавшему на нее первичному иону:

$$K^+ = n_{is}^+/n_{ip}. \tag{10.191}$$

Соответственно

$$K^- = n_{is}^-/n_{ip}. \tag{10.192}$$

Коэффициент катодного распыления

$$K^\circ = n_a/n_{ip}. \tag{10.193}$$

Явление вторичной ионной эмиссии чрезвычайно чувствительно к чистоте исследуемой поверхности. Масс-спектры при вторичной ионной эмиссии с недостаточно очищенной поверхности содержат большое число пиков, соответствующих ионам как основного материала, так и различных загрязнений. Коэффициенты K^+ и K^- для таких поверхностей обычно не превышают 10%. С увеличением энергии первичного иона E_{ip} коэффициенты K^+ и K^- сначала быстро возрастают (до $E_{ip} \sim 10$ кэВ), а затем изменяются очень слабо. Характер зависимости $K^\pm(E_{ip})$ различен для разных сочетаний первичных ионов и продуктов распыления.

Энергетический спектр $N(E_{is})$ выбитых ионов имеет вид колоколообразной кривой с наиболее вероятной энергией E_{is}, равной нескольким электрон-вольтам. «Хвост» распределения простирается в область энергий, соответствующих десяткам электрон-вольт. Распределение вторичных ионов по углам вылета ϑ в монокристаллических мишенях отражает анизотропию исследуемых кристаллов, а в поликристаллах и аморфных поверхностях определяется законом косинуса. С увеличением угла падения φ коэффициенты K^+ возрастают. При бомбардировке поверхности молекулярными ионами A_nB_m коэффициент вторичной ионной эмиссии $K = nK_A + mK_B$ (K_A и K_B — коэффициенты вторичной ионной эмиссии атомных ионов A и B при тех же скоростях v_A и v_B, что и скорость молекулярного иона v_{AB}).

Изучение рассеяния пучка первичных ионов показало, что даже в поликристаллических мишенях эти ионы распределены по углам вылета вблизи направления зеркального отражения (рис. 10.64). При энергии E_{ip} первичного иона, превышающей несколько килоэлектрон-вольт, рассеяние ионов на большие углы носит характер парных упругих столкновений, подобных упругому столкновению шаров с массами M_a и M_i. Это означает, что первичные ионы рассеиваются на отдельных, почти свободных атомах твердого тела. Такой подход вполне оправдан при энергиях E_{ip}, намного превышающих энергии связей атомов в твердом теле. При этом можно пренебречь также возбуждением электронных оболочек стал-

кивающихся частиц и скоростями теплового движения атомов мишени, т. е. рассматривать их как неподвижные. С учетом сказанного запишем законы сохранения энергии и импульса при столкновении иона с атомом на поверхности твердого тела (рис. 10.64):

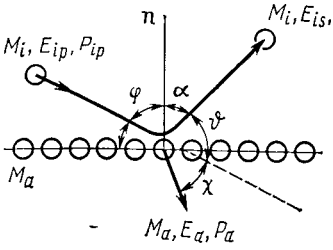


Рис. 10.64

$$E_{ip} = E_{is} + E_a, \qquad (10.194)$$

$$p_{is}\cos\vartheta + p_a\cos\chi = p_{ip}, \qquad (10.195)$$

$$p_{is}\sin\vartheta = p_a\sin\chi, \qquad (10.196)$$

где E_{ip}, E_{is}, p_{ip} и p_{is} — соответственно энергии и импульсы иона до и после столкновения; E_a и p_a — энергия и импульс атома отдачи; ϑ — угол рассеяния; χ — угол вылета атома отдачи.

Обозначим отношение M_a/M_i через μ и будем рассматривать лишь рассеяние при $\mu > 1$ (случай $\mu < 1$ редко встречается на практике). Исключив из выражений (10.194)—(10.196) неизвестные величины E_a, $\cos\chi$ и $\sin\chi$, можно найти энергию рассеянного иона.

$$E_{is} = E_{ip}(1+\mu)^{-2}[\cos\vartheta + (\mu^2 - \sin^2\vartheta)^{1/2}]^2. \qquad (10.197)$$

Видно, что энергия рассеянной частицы полностью определяется углом рассеяния ϑ и соотношением масс μ *). Энергия атома отдачи

$$E_a = 4\mu E_{ip}(1+\mu)^{-2}\cos^2\chi \qquad (10.198)$$

при $\chi \leqslant 90°$. При $\vartheta = 90°$ (угол падения $\varphi = 45°$ и равен углу отражения α) формула (10.197) переходит в простое соотношение

$$E_{is} = E_{ip}\frac{M_a - M_i}{M_a + M_i}. \qquad (10.199)$$

Измеряя энергии частиц, рассеянных под некоторым углом ϑ, можно однозначно определить массу частиц, с которыми произошло столкновение, а следовательно, получить сведения об элементном составе поверхности. В опытах вместо δ-образных пиков с определенной энергией E_{is} получаются более или менее размытые максимумы на некотором непрерывном фоне, что объясняется наличием неупругих и многократных (последовательных парных) столкновений частиц.

Для повышения разрешающей способности этого метода определения элементного состава поверхности следует выбирать первичные ионы с массами, слабо отличающимися от массы изучаемых атомов. Если измерять распределение ионов по энергиям при различных углах падения или рассеяния, то этим методом можно получить информацию о взаимном расположении атомов на поверхности (поверхностные атомы могут быть «экранированы» инородными

*) При $\mu < 1$ в формуле (10.197) перед второй круглой скобкой (т. е. перед корнем) должны стоять два знака ($\pm$). В этом случае E_{is} будет принимать два значения при заданном угле ϑ.

частицами, находящимися на верхнем слое атомов подложки или входящими в его состав). Данный метод безусловно является самым «поверхностным» из всех применяющихся методов определения элементарного состава вещества. Чувствительность метода составляет $\sim 0{,}1\%$ монослойного покрытия.

Катодное распыление. Это явление вначале было обнаружено в газоразрядных трубках, на стеклянных стенках которых образуется налет вещества катода. Внешний вид катода при этом также претерпевал изменение из-за катодного распыления при бомбардировке его поверхности положительными ионами газоразрядной плазмы. В настоящее время катодное распыление широко используют в электронной технике для ионной очистки и ионного травления поверхностей твердых тел в сверхвысоковакуумных установках. Это явление играет также существенную роль в работе ионных насосов, ионных движителях; без учета катодного распыления нельзя разрабатывать устройства для осуществления управляемого термоядерного синтеза, проектировать оболочки спускаемых космических кораблей и др.

Рассмотренная вторичная ионная эмиссия составляет лишь небольшую часть (обычно около 1%) от полного потока атомных частиц, возникающих при ионной бомбардировке твердых тел. Большую часть потока вторичных частиц составляют нейтрали. Коэффициент катодного распыления выражается числом атомов на ион:

$$K^0 = \frac{n_a}{n_i} = \frac{\Delta M/M_a}{i_{ip}t/e}, \qquad (10.200)$$

где ΔM — масса распыленного вещества; M_a — масса атома; i_{ip} — ток первичных ионов; t — время бомбардировки.

Иногда коэффициент K^0 выражают в граммах на кулон. Обозначая эту величину через $(K^0)'$, получим

$$(K^0)' = \frac{\Delta M}{i_{ip}t} = K^0 \frac{M_a}{e}. \qquad (10.201)$$

Определение i_{ip} в разряде затруднено тем, что на катод могут попадать не только однозарядные, но и многозарядные ионы. Следует также учитывать ионно-электронную эмиссию с поверхности катода, т. е. либо знать коэффициент γ этой эмиссии, либо при измерении i_{ip} запирать поток вторичных электронов, например, с помощью магнитного поля.

Более точные измерения характеристик катодного распыления можно произвести, бомбардируя катод достаточно монокинетичным и хорошо сфокусированным пучком ионов. В наиболее точных экспериментах производится сортировка пучка ионов по массам. Для измерения величины $n_a = \Delta M/M_a$ можно определять потери в массе катода, взвешивая его до и после бомбардировки. Этот метод, однако, очень груб, так как ΔM обычно намного меньше массы мишени. Более точными являются измерения n_a, в которых определяется изменение массы или каких-либо других характеристик коллектора распыленных атомов (метод «меченых атомов», измерение

проводимости или оптической прозрачности слоев налета, измерение частоты колебаний кварцевой пластинки, активационный анализ и др.). Однако и в этом случае нельзя добиться высокой точности измерения n_a из-за неопределенности в коэффициенте прилипания распыляемых атомов к материалу коллектора. Для измерения n_a можно перевести нейтральные атомы с помощью электронного пучка в возбужденное или ионизованное состояние. Возбужденные атомы испускают свечение, регистрируемое оптическим спектрометром. Интенсивность спектральных линий пропорциональна n_a. Чувствительность спектроскопического метода достигает 10^{-4} атомов на ион. В случае ионизации распыленных атомов измерения коэффициента K^0 производятся так же, как и коэффициентов K^+ и K^- при вторичной ионной эмиссии. Измерения показали, что коэффициент K^0 зависит от природы и состояния распыляемой поверхности, сорта бомбардирующих ионов, а также их энергии E_{ip} и угла падения φ на поверхность мишени. В области малых значений E_{ip}

$$K^0 = C\,(E_{ip} - E^*_{ip})^2, \qquad (10.202)$$

где C — константа; E^*_{ip} — энергетический порог катодного распыления.

Для металлов $E^*_{ip} \leqslant 30$ эВ. При $E_{ip} \geqslant 1$ кэВ коэффициент $K^0 \sim E_{ip}^{1/2}$ или $\ln E_{ip}$. При $E_{ip} \approx 20 \div 25$ кэВ наблюдается пологий максимум на кривой $K^0(E_{ip})$, а затем спад катодного распыления по закону $K^0 \backsim \ln E^*_{ip}/E_{ip}$. Наличие оксидной пленки на поверхности металла уменьшает коэффициент катодного распыления на один-два порядка. Наибольшие значения K^0 наблюдаются у мишеней с гранецентрированной кубической решеткой, наименьшие — у мишеней с гексагональной решеткой и решеткой алмазного типа. При энергии E_{ip}, превышающей несколько килоэлектрон-вольт, коэффициент K^0 возрастает с увеличением массы бомбардирующих ионов. Коэффициент K^0 увеличивается с атомным номером Z бомбардирующего иона в пределах одного периода Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (рис. 10.65). График $K^0(Z)$ построен для мишеней из Ta, Cu и Ag при $E_{ip} = 30$ кэВ.

При $T < 1000$ К коэффициент K^0 практически не зависит от температуры мишени. При $T > 1000$ К такая зависимость наблюдается. Угловая зависимость $K^0(\varphi)$ существенно различна у разных металлов (слабая у Au, Ag, Cu, Pt, промежуточная у Ni и W и очень резкая у Fe, Ta и Mo). Для различных граней монокристалла зависимость $K^0(\varphi)$ имеет немонотонный характер, обусловленный каналированием ионов в направлениях $\langle hkl \rangle$ с наиболее плотной упаковкой атомов (направления с низкими значениями индексов Миллера).

Энергии распыляемых атомов E_a составляют 5—30 эВ, т. е. намного превышают тепловую энергию kT, где T — температура мишени. С увеличением энергии первичного пучка ионов энергия E_a также несколько возрастает.

Зависимость K^0 от угла наблюдения ϑ даже для поликристаллических мишеней отклоняется от закона косинуса. В монокристал-

лах распределение атомов по направлениям вылета резко анизотропно, так как коэффициент K^0 существенно зависит от кристаллографического направления $\langle hkl \rangle$. Для монокристаллических мишеней пятна налета на стенках имеют вид симметрично расположенных узоров (*пятна Вéнера*). Анализ пя-

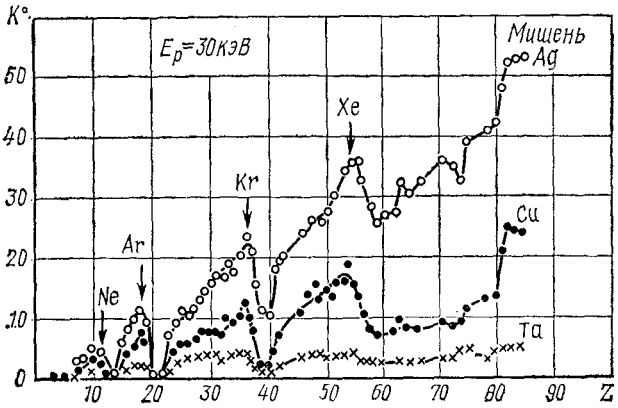


Рис. 10.65

тен Венера показывает, что направления наибольшего распыления совпадают с кристаллографическими направлениями наибольшей упаковки. На рис. 10.66 приведены узоры для грани (100) меди, бомбардируемой ионами Ne (*а*), Ar (*б*), Kr (*в*) и Xe (*г*). На поверхности грани монокристалла распыляемого катода при этом возни-

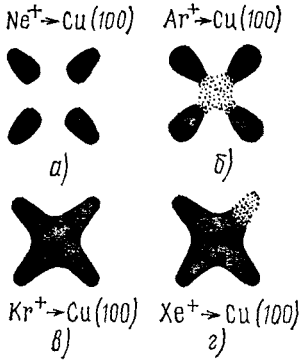


Рис. 10.66

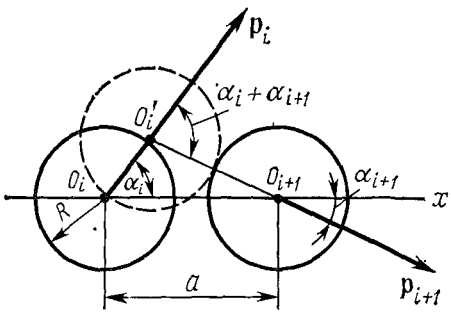


Рис. 10.67

кает характерный рельеф ионного травления, состоящий из углублений и выступов. Пятна Венера наблюдаются при катодном распылении не только на отражение, но и на прострел тонкой монокристаллической металлической фольги быстрыми ионами.

Зависимость коэффициента катодного распыления от угла падения иона на поверхность монокристалла объясняется наличием свое-

образной фокусировки при передаче импульса и энергии вдоль наиболее плотно упакованных атомных цепочек. Рассмотрим модель атомной цепочки, содержащей одинаковые атомы (будем считать их твердыми шарами с радиусом R), расположенные на равных расстояниях a друг от друга. Пусть шар, центр которого находится на оси x, в точке O_i получил от первичного иона импульс p_i, направленный под углом α_i к оси атомной цепочки (рис. 10.67). Когда центр этого шара окажется в точке O_i', произойдет столкновение i-го атома с $(i+1)$-м. Последний получит импульс p_{i+1}, направленный по линии $O_i'O_{i+1}$ под углом α_{i+1} к оси x. Длина отрезка $O_i'O_{i+1}$ равна $2R$. Из рис. 10.67 видно, что

$$\frac{\sin(\alpha_i+\alpha_{i+1})}{\sin\alpha_i}=\frac{a}{2R} \tag{10.203}$$

или при малых значениях α

$$\frac{\alpha_{i+1}}{\alpha_i}\approx\frac{a}{2R}-1. \tag{10.204}$$

Из выражения(10.203) следует,что $\alpha_i=\alpha_{i+1}$ при $\alpha_i^*=\arccos(a/4R)$. Для выполнения условий фокусировки необходимо удовлетворить неравенству $a<4R$. Если $\alpha_i<\alpha_i^*$, то $\alpha_{i+1}<\alpha_i$. Это означает, что каскад последовательных столкновений в такой цепочке сопровождается приближением направления передаваемого импульса к оси цепочки. При большом числе N атомов в цепочке $\alpha_{i+N}\to 0$, т. е. удар приближается к центральному, когда энергия и импульс полностью передаются от атома к атому, как это следует из законов сохранения импульса и энергии:

$$(p_{i+1}/p_i)=\cos(\alpha_i+\alpha_{i+1}), \tag{10.205}$$

$$(E_{i+1}/E_i)=\cos^2(\alpha_i+\alpha_{i+1}). \tag{10.206}$$

В случае $\alpha_i>\alpha_i^*$ фокусировка при передаче импульса отсутствует $(\alpha_{i+1}>\alpha_i)$.

Чем теснее расположены атомы в цепочке, тем больше α_i^*, т. е. тем при бо́льших углах столкновения α_i первичной частицы с атомной цепочкой может происходить фокусировка. Распространение импульса и передачу энергии вдоль атомной цепочки при выполнении условия фокусировки $(\alpha_i<\alpha_i^*)$ называют *распространением фокусона*. Из приведенного рассмотрения ясно, что фокусоны не могут распространяться в цепочках с редким расположением атомов. Наиболее вероятными путями распространения фокусонов являются кристаллографические направления $\langle hkl\rangle$ с малыми значениями индексов. В гранецентрированной кубической решетке это направления $\langle 110\rangle$, $\langle 100\rangle$, $\langle 112\rangle$ и $\langle 111\rangle$. Фокусон эффективно передает импульс и значительную долю энергии первичного иона *«эстафетным» механизмом* находящемуся на поверхности концевому атому цепочки, который может вылететь из мишени в определенном направлении, являющемся продолжением кристаллографического направления $\langle hkl\rangle$. С этим и связана анизотропия явления катодного

распыления монокристаллов, в частности осадок распыленных атомов в виде пятен Вéнера (см. рис. 10.64).

Каналирование и блокирование ионов в монокристаллах. Упорядоченное расположение атомов в монокристалле не только является причиной анизотропии при распространении в нем квазиупругих возбуждений — фокусонов, но и влияет на распространение в кристалле первичных ионов. Оказывается, что они также имеют

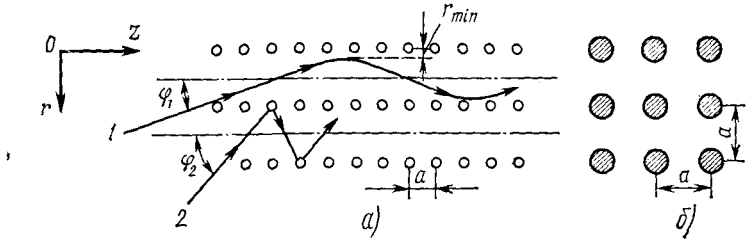


Рис. 10.68

свойство распространяться преимущественно вдоль каналов, расположенных между наиболее плотными атомными рядами. Такое распространение возможно, если ион входит в канал под некоторым скользящим углом φ к оси атомной цепочки, не превышающим критического значения $\varphi_{кр}$ (траектория *1* на рис. 10.68). При этом говорят о *каналировании* иона в кристалле. При $\varphi > \varphi_{кр}$ траектория иона проходит слишком близко к узлам решетки, в которых расположены атомы (траектория *2* на рис. 10.68). Из-за сильного рассеяния такие ионы не смогут распространяться в кристалле (*эффект блокирования*, или *эффект теней*).

Эффекты каналирования и блокирования можно описывать как классическое движение иона по некоторой траектории ввиду того, что для иона длина волны де Бройля

$$\lambda_i = h/(2M_i E_{ip})^{1/2} \qquad (10.207)$$

при обычно используемых энергиях ($E_{ip} \geqslant 10$ кэВ) не превышает 10^{-4} нм, т. е. она значительно меньше ширины канала и расстояния a между атомами *). Можно показать, что критический угол захвата иона в канал, где на него действует некоторая спрямляющая сила, смещающая ион к оси канала,

$$\varphi_{кр} = \left(\frac{2e^2 Z_i Z_a}{E_{ip} a}\right)^{1/2}. \qquad (10.208)$$

Здесь eZ_i — заряд ядра иона; eZ_a — заряд ядра атома цепочки; E_{ip} — энергия иона.

*) Для электронов и позитронов с малой и средней энергиями длина волны де Бройля порядка ширины канала. Поэтому вследствие туннельного эффекта между каналами каналирование становится невозможным.

Расчетные значения $\varphi_{кр}$ хорошо согласуются с данными, получаемыми из опытов по каналированию частиц. На рис. 10.69 приведена зависимость тока ионов (протоны, $E_{ip}=50$ кэВ), прошедших сквозь монокристалл золота. Вращая кристалл вокруг оси <111>, перпендикулярной поверхности, можно, не изменяя толщины кристалла, проходимой ионами, изменять взаимную ориентацию пучка

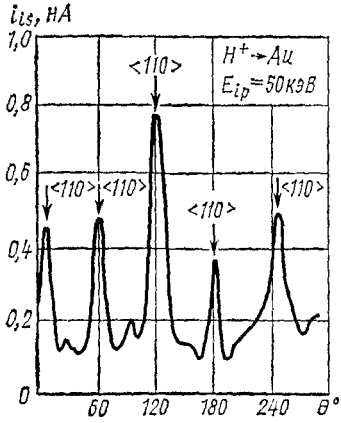


Рис. 10.69

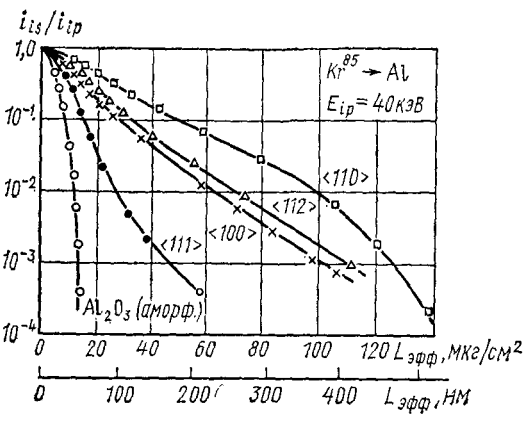


Рис. 10.70

и решетки. Видно, что при последовательном совпадении направления пучка с наиболее плотно упакованными рядами <110> ток i_{is} резко возрастает.

На рис. 10.70 приведены кривые, характеризующие глубину проникновения $L_{эфф}$ ионов Kr^{85} с энергией $E_{ip}=40$ кэВ в монокристалл алюминия и аморфный слой Al_2O_3 при изменении ориентации мишени в направлении падения ионов. Видно, что пробеги ионов максимальны вблизи направлений каналирования. Это связано с меньшими неупругими потерями, так как, во-первых, ионы, захваченные в канал, испытывают меньше сильных столкновений с атомами решетки, и, во-вторых, траектория иона в канале ближе к прямой линии, чем траектория любой другой частицы, совершающей в кристалле беспорядочные зигзагообразные движения. Рис. 10.71 наглядно иллюстрирует эффект теней при отражении протонов от монокристалла золота. Темные полосы, соответствующие линиям пересечения кристаллографических плоскостей с флуоресцирующим экраном, указывают на ослабление интенсивности отраженного пучка ионов за счет эффекта блокирования выходящих ионов атомными плоскостями. Места пересечения темных линий являются точками пересечения с экраном кристаллографических осей с различными значениями $\langle hkl \rangle$. С помощью таких *протонограмм* кристаллов можно обнаруживать положение дефектов в кристаллической структуре, так как наличие дефектов приводит к подавлению эффекта теней, т. е. увеличивает интенсивность рассеянного пучка в направлении, где раньше наблюдалась тень.

Потенциальная ионно-электронная эмиссия. Перейдем к рассмотрению явлений, наблюдаемых при *неупругих взаимодействиях* ионов с атомами твердого тела. Очевидно, такие взаимодействия происходят лишь при близких столкновениях частиц, т. е. при малых прицельных расстояниях. Вначале остановимся на явлении *потенциальной ионно-электронной эмиссии*, характеризуемой коэффициентом

$$\gamma_{\text{пэ}} = n_e/n_i = i_e/i_{ip}, \tag{10.209}$$

где i_e — ток электронов, испущенных мишенью; i_{ip} — ток ионов, падающих на мишень.

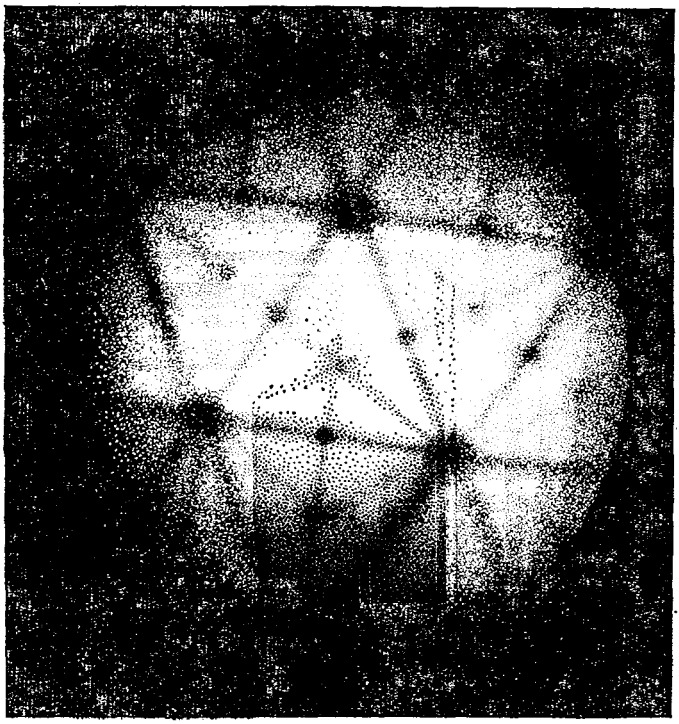


Рис. 10.71

Если происходит эмиссия электронов под действием многозарядных ионов с зарядом eZ', то

$$\gamma_{\text{пэ}} = Z'\,(i_e/i_{ip}). \tag{10.210}$$

Явление потенциальной ионно-электронной эмиссии было открыто Ф. Пеннингом (1928). Установлено, что она имеет место лишь при выполнении условия

$$V_i \geqslant 2\varphi, \tag{10.211}$$

где V_i — потенциал ионизации атома, падающего на мишень; $e\varphi$ — работа выхода из мишени.

Действительно, вырывание электрона из твердого тела за счет потенциальной энергии, запасенной в упавшем на мишень ионе (рис. 10.72, *а*) или возбужденном атоме (рис. 10.72, *б*), возможно лишь при выполнении определенных энергетических условий. В случае положительного иона может произойти процесс его оже-нейтрализации, при котором электрон *1* нейтрализует ион, а выделяющаяся при этом энергия $E_i'-E_1$ передается электрону *2*. Кинетическая энергия этого электрона в вакууме $E_к=E_i'-E_1-E_2$. Так как при эмиссии электронов в вакуум $E_к=m_e v_e^2/2\geqslant 0$, то отсюда

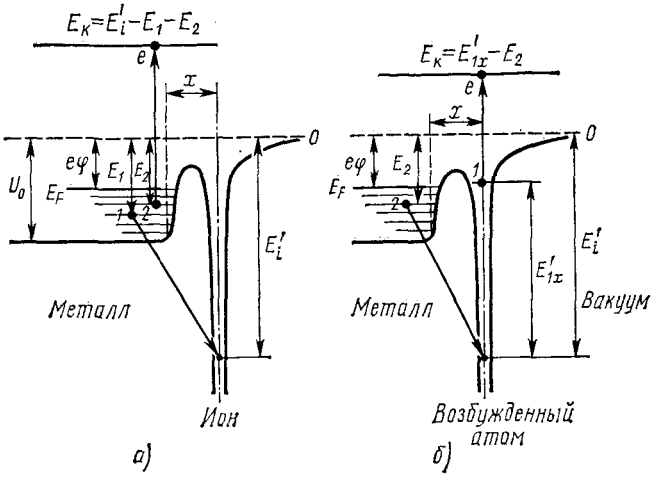


Рис. 10.72

получаем, что $E_1+E_2\leqslant E_i'$. Если температура тела близка к нулю, то $E_i'\leqslant -e\varphi$ и $E_2\leqslant -e\varphi$. Учитывая, что $E_i'=-eV_i'$, получим условие (10.211). Следовательно, наибольшее значение энергии электрона при потенциальной ионно-электронной эмиссии в случае оже-нейтрализации ионов

$$(m_e v_e^2/2)_{\max}=e(V_i'-2\varphi). \qquad (10.212)$$

В случае оже-дезактивации возбужденного атома *) максимальная энергия электрона равна $E_{1x}'-e\varphi$.

Опыт подтверждает, что при потенциальной ионно-электронной эмиссии эмиттируются электроны со сплошным спектром в интервале

$$0\leqslant (m_e v_e^2/2)\leqslant e(V_i-2\varphi). \qquad (10.213)$$

Наибольшие ионизационные потенциалы имеют атомы инертных газов (He, Ne, Ar, Xe). Большие значения V_i имеют также атомы

*) Вероятность переходов с излучением квантов мала, так как характерное время жизни возбужденного атома по отношению к излучательному переходу обычно составляет $\sim 10^{-8}$ с. Время взаимодействия атомной частицы с поверхностью меньше этой величины на несколько порядков.

Zn и Cd (см. табл. 6.7). Ионы этих элементов, а также ионы H_2^+, N_2^+, O_2^+ и другие используются обычно в опытах по потенциальной ионно-электронной эмиссии. Коэффициент $\gamma_{\text{пэ}}$, как правило, не превышает 30%. В первом приближении коэффициент $\gamma_{\text{п}}$ не зависит от кинетической энергии ионов *) и примерно линейно зависит от квадрата разности $(V_i - 2\varphi)$. При значительном увеличении V_i (например, при переходе к многозарядным ионам) скорость роста $\gamma_{\text{пэ}}$ замедляется. Молекулярные ионы дают меньший коэффициент $\gamma_{\text{пэ}}$ по сравнению с атомными при близких значениях V_i. Коэффициент $\gamma_{\text{пэ}}$ зависит от плотности состояний в зоне проводимости вблизи уровня Ферми, возрастая с их увеличением.

Наблюдается и температурная зависимость $\gamma_{\text{пэ}}$. Особенно отчетливо это проявляется в случаях, когда $(V_i - 2\varphi) \approx 0$. Потенциальная ионно-электронная эмиссия с полупроводниковых мишеней (Si, Ge, GaAs) существенно не отличается от подобной эмиссии металлов. В диэлектриках трудно отделить потенциальное вырывание от кинетического. Это связано, вероятно, с более тесным сближением партнеров при оже-нейтрализации, а следовательно, с сильной зависимостью коэффициента электронной эмиссии $\gamma_{\text{пэ}}$ от энергии первичных ионов. Распределение по энергиям $N(E_{es})$ электронов, выбиваемых ионами при потенциальной ионно-электронной эмиссии содержит информацию о плотности состояний в заполненной части зоны проводимости металла или в валентной зоне полупроводника. На измерении $N(E_{es})$ и его математической обработке основан предложенный К. Хегструмом (1962) метод исследования энергетической структуры поверхности твердого тела, называемый *ионно-нейтрализационной спектроскопией*.

Кинетическая ионно-электронная эмиссия. Коэффициент кинетической ионно-электронной эмиссии $\gamma_{\text{кэ}}$ при малых значениях E_{ip} (порядка нескольких килоэлектрон-вольт) возрастает линейно с увеличением E_{ip}:

$$\gamma_{\text{кэ}} = C(E_{ip} - E_{ip}^*), \qquad (10.214)$$

где C — константа; E_{ip}^* — порог кинетической ионно-электронной эмиссии.

Для чистых металлов $C \leqslant 0{,}2$ электрон/ион на 1 кэВ. В интервале порядка десятков килоэлектрон-вольт $\gamma_{\text{кэ}}(E_{ip})$ возрастает медленнее, примерно пропорционально $E_{ip}^{1/2}$, т. е. пропорционально скорости иона v_{ip}. В области еще бо́льших значений E_{ip} (для протонов при $E_{ip} \sim 125$ кэВ) наблюдается максимум на кривой $\gamma_{\text{кэ}}(E_{ip})$, а затем спад $\gamma_{\text{кэ}}$ за счет большего проникновения ионов в глубь мишени, а следовательно, уменьшения вероятности выхода внутренних возбужденных электронов.

---

*) Наблюдаемая слабая зависимость $\gamma_{\text{пэ}}(E_{ip})$ вызвана смещением энергетических уровней иона (или атома) при изменении расстояния x от атомной частицы до поверхности в момент нейтрализации. Очевидно, что скорость изменения x зависит от E_{ip}. Заметим, что $eV_i'(x) \longrightarrow eV_i$ при $x \longrightarrow \infty$.

Для чистых металлов максимальные значения $\gamma_{кэ}$ составляют 1—2 электрон/ион (для ионов водорода). Для более тяжелых ионов $\gamma_{кэ}$ может достигать 10—15. *У полупроводников и диэлектриков* зависимость $\gamma_{кэ}(E_{ip})$ имеет тот же характер, что и у металлов, однако максимальные значения $\gamma_{кэ}$ выше. Распределение электронов по энергиям $N(E_{es})$ при кинетической ионно-электронной эмиссии близко к максвелловскому с температурой газа «горячих» электронов, достигающей нескольких десятков тысяч градусов. Статистика отдельных актов этой эмиссии несколько отличается от распределения Пуассона. Зависимости $\gamma_{кэ}$ от угла падения φ ионов на данную грань монокристалла носят немонотонный характер (рис. 10.73.). На этом рисунке приведены кривые $\gamma_{кэ}(\varphi)$ для грани (100) меди, бombардируемой ионами аргона с энергией 20 и 30 кэВ. Коэффициент $\gamma_{кэ}$ минимален в тех кристаллографических направлениях, которые наиболее прозрачны для ионов (эффект каналирования). Подобные зависимости получаются для любых монокристаллических тел (металлов, полупроводников и диэлектриков). Повышение температуры мишени, вызывающее увеличение амплитуды колебаний атомов, а также аморфизация приповерхностного слоя при длительной и интенсивной ионной бомбардировке приводят к сглаживанию тонкой структуры на кривых $\gamma_{кэ}(\varphi)$.

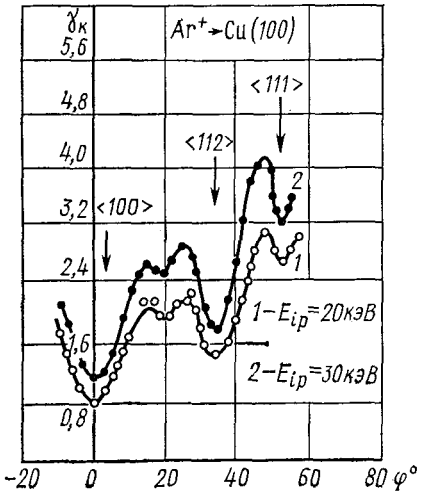


Рис. 10.73

При бомбардировке мишеней молекулярными ионами $(AB)^+$ коэффициент

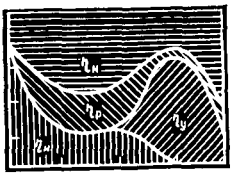
$$\gamma_{кэ}(AB)^+ = \gamma_{к}\ (A^+) + \gamma_{кэ}(B^+), \qquad (10.215)$$

где $\gamma_{кэ}(A^+)$ и $\gamma_{кэ}(B^+)$ — коэффициенты кинетической ионно-электронной эмиссии при скоростях атомных ионов A^+ и B^+, равных скорости молекулярного иона.

Теория кинетической ионно-электронной эмиссии основывается на механизме превращения части кинетической энергии E_{ip} первичного иона при столкновении с атомом мишени в энергию возбуждения электронов твердого тела. При сближении ядер на близкое расстояние образуется квазимолекулярная система из двух атомных частиц. Сталкивающиеся частицы в такой квазимолекуле обмениваются электронами, причем этот обмен сопровождается передачей энергии и импульса электронам атомов. Это вызывает разогрев электронов рассматриваемой системы. В результате электроны заполненных зон твердого тела могут быть возбуждены на верхние уровни, а на нижних уровнях появляются дырки. На втором этапе этого процесса — при рекомбинации электронов с дырками выделя-

ется энергия, которая передается оже-процессом (см. рис. 10.49) одному из электронов зоны проводимости, валентной зоны или других более глубоких зон. При выполнении соответствующих энергетических соотношений этот электрон будет эмиттирован в вакуум. Теоретическое рассмотрение кинетической ионно-электронной эмиссии позволяет также понять природу ее пороговой энергии E_{ip}^{*} и появление в спектре $N(E_{es})$ электронов с энергиями, характерными как для бомбардируемого вещества, так и для налетающего иона. Эти группы, вероятно, обусловлены возникновением оже-электронов (*ионная оже-спектроскопия*).

Порог появления электронов при кинетической ионно-электронной эмиссии связан с тем, что существует характерная для каждого вещества минимальная энергия, необходимая для перевода электронов с верха валентной зоны на свободные уровни зоны проводимости, лежащие выше уровня Ферми. Возбуждение электронов ионами в зону проводимости и возникновение дырок в валентной зоне являются причинами еще двух явлений, не связанных непосредственно с эмиссией электронов в вакуум. При бомбардировке ионами полупроводников и диэлектриков может наблюдаться повышение их проводимости (*радиационная, индуцированная проводимость*), а также возникновение свечения мишени (*ионолюминесценция.*)



ГЛАВА 11

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ГАЗАХ

§ 11.1. ПОЯВЛЕНИЕ И ИСЧЕЗНОВЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗЕ

Появление электрических зарядов в газе. Процесс прохождения электрического тока в газовой среде называется *электрическим газовым разрядом*. В элементарных явлениях, определяющих прохождение тока в газе, участвуют различные микрочастицы — электроны, положительные и отрицательные ионы, нейтральные атомы и молекулы, а также кванты электромагнитного излучения.

Условия прохождения тока через разрядный промежуток определяются также рядом внешних параметров, таких, как конфигурация, размеры, проводимость, эмиссионные свойства электродов и стенок сосуда с газом, давление и состав газа, частота внешнего поля, сила тока и т.д. Свойства среды, в которой протекает разряд, неизотропны. Все это затрудняет создание строгой и единой теории газового разряда. В значительной мере теория разряда опирается на приближенные расчеты и эмпирические соотношения, хотя для ряда конкретных условий получены количественные закономерности.

Газ — хороший диэлектрик, однако при достаточно больших напряженностях внешних полей его проводимость резко увеличивается за счет повышения концентрации заряженных частиц. Электрические заряды могут появляться в самой газовой среде в результате элементарных актов взаимодействия (столкновений) частиц, а также за счет всех видов эмиссии с электродов и стенок сосуда, в котором протекает разряд. Эмиссия заряженных частиц с поверхности твердых тел была рассмотрена в гл. 10, поэтому остановимся лишь на процессах столкновения частиц в газе, приводящих к возбуждению и ионизации атомов или молекул.

При малых энергиях сталкивающихся частиц возможны лишь *упругие столкновения*, в

результате которых сохраняется неизменной суммарная кинетическая энергия частиц. С увеличением энергии повышается вероятность столкновений, при которых часть кинетической энергии переходит во внутреннюю энергию частиц (*неупругое столкновение первого рода*). Возможен и обратный переход — суммарная кинетическая энергия сталкивающихся частиц увеличивается за счет их внутренней энергии (*неупругое столкновение второго рода*). В процессе неупругого столкновения атом перейдет в возбужденное состояние, если его внутренняя энергия увеличилась не менее чем на eV_1, где V_1 — первый потенциал возбуждения атома. Если же переданная атому энергия превышает энергию ионизации eV_i (V_i — потенциал ионизации), то один из валентных электронов может быть удален из атома с образованием положительного иона. Наряду с однозарядными ионами при достаточной величине полученной энергии могут образоваться многократно заряженные ионы. Вероятность актов возбуждения или ионизации характеризуется так называемым *эффективным сечением*.

Понятия эффективных сечений рассматриваются в кинетической теории газов, где определяется вероятность различных видов взаимодействия частиц.

Если поток частиц с концентрацией n проходит сквозь слой газа единичного сечения, то в результате актов взаимодействия, приводящих к рассеянию частиц потока, их концентрация на пути dx уменьшится на величину $|dn|$, пропорциональную n, dx и концентрации атомов газа N_0 :

$$dn = -\sigma n\ (x)\ N_0 dx. \tag{11.1}$$

Знак минус означает уменьшение концентрации потока на участке dx. Коэффициент пропорциональности σ называют *эффективным сечением взаимодействия для одной частицы*.

Интегрирование выражения (11.1) дает закон уменьшения концентрации частиц потока за счет актов взаимодействия в газовой среде. Если σ и N_0 не зависят от x, то

$$n(x) = n_0 e^{-\sigma N_0 x} = n_0 e^{-Qx}, \tag{11.2}$$

где n_0 — начальная концентрация (при $x = 0$).

Величина $Q = \sigma N_0$ представляет собой *эффективное сечение взаимодействия на единицу объема*. Здесь σ имеет размерность площади, Q — размерность обратной длины. Выражение $Q = \sigma N_0$ свидетельствует о том, что можно пренебречь перекрытием сечений отдельных атомов газа и считать суммарное эффективное сечение взаимодействия в единице объема равным сумме эффективных сечений атомов газа в этом объеме.

Если обозначить среднее расстояние, проходимое частицей между двумя актами взаимодействия (*среднюю длину свободного пробега*), через Λ, то

$$dn = -n\frac{dx}{\Lambda}, \tag{11.3}$$

а следовательно,

$$\Lambda = \frac{1}{\sigma N_0} = \frac{1}{Q}, \tag{11.4}$$

т.е. Q определяет среднее число актов взаимодействия, которые испытает частица на единице своего пути.

При наличии нескольких различных типов взаимодействия в газовой среде с учетом равенства $dx = vdt$ изменение концентрации потока можно описать выражением

$$dn = -\sum_k \sum_l <\sigma_{kl} v_k> n_k N_{0l} dt, \tag{11.5}$$

где индексы k и l относятся соответственно к падающим и рассеивающим частицам; σ_{kl} — эффективное сечение взаимодействия между частицами сортов k и l.

Поскольку скорости частиц в газе неодинаковы, необходимо усреднить произведение $\sigma_{kl} v_k$ по всем скоростям.

Рассмотрим моноэнергетичный поток электронов, рассеивающийся в газовой среде, атомы или молекулы которой будем считать неподвижными. Выход электронов из потока обусловлен различными причинами, в частности упругими и неупругими столкновениями, рекомбинацией и т.д. Для характеристики каждого из этих процессов может быть введено соответствующее эффективное сечение и, как следует из формулы (11.5), полное (интегральное) эффективное сечение рассеяния электрона

$$Q = \sum_l \sigma_l N_{0l} = \sum_l Q_l, \tag{11.6}$$

где σ_l — эффективное сечение для l-го вида рассеяния; N_{0l} — концентрация рассеивающих центров сорта l.

Вероятность каждого процесса определяется отношением Q_l/Q.

Величина $Q_l = \sigma_l N_{0l}$ равна обратной длине свободного пробега электрона для данного типа взаимодействия, а средняя длина свободного пробега электрона

$$\Lambda_e = \left(\sum_l Q_l\right)^{-1} = \left(\sum_l \sigma_l N_{0l}\right)^{-1}, \tag{11.7}$$

меньше длины свободного пробега для любого типа взаимодействия.

Эффективные сечения упругих столкновений можно достаточно хорошо рассчитать по законам классической физики, тогда как для неупругих столкновений необходим учет квантовомеханических эффектов.

Обратимся прежде всего к упругим столкновениям. Потенциал сил взаимодействия между частицами зависит от расстояния между ними по закону $V \sim r^{-n}$, где n определяется видом и энергией частиц. Для расчета траектории частицы при упругом столкновении следует решить совместно уравнения законов сохранения кинетической энергии (потенциальная энергия при упругом столкновении не изменяется) и импульса. Тогда, зная начальные скорости и *при-*

цельный параметр — наименьшее расстояние между начальными траекториями частиц, получим значения их угловых отклонений после столкновения.

Для описания вероятности рассеяния электронов на различные углы вводят понятие *дифференциального эффективного сечения рассеяния* на угол θ.

Выделим из потока электронов, движущихся относительно атома газа, ту его часть, для которой прицельные параметры начальных траекторий лежат в пределах от b до $b+db$. Выделенная часть потока пройдет через кольцевую область с внутренним радиусом b и шириной db, центр которой расположен в месте нахождения атома. Площадь кольца $2\pi bdb$. Электроны, отклонившись в результате взаимодействия с атомом на угол θ, проходят через телесный угол $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ с углом раствора θ.

По определению дифференциальное эффективное сечение $\sigma(v,\theta)$, умноженное на $d\Omega$, равно отношению числа электронов, отклонившихся на угол θ в телесный угол $d\Omega$, к числу электронов, подошедших в это же время к единице площади. Обозначив поток подошедших электронов через G, можно записать

$$\sigma(v,\theta)d\Omega = \frac{G2\pi bdb}{G} = 2\pi bdb. \tag{11.8}$$

Произведение $G2\pi bdb$ равно потоку электронов через кольцо площадью $2\pi bdb$. Отсюда

$$\sigma(v,\theta) = 2\pi b\frac{db}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta}\frac{db}{d\theta}. \tag{11.9}$$

При $\theta \longrightarrow 0$ величина $\sigma(v,\theta)$ стремится к бесконечности, что свидетельствует о большой вероятности рассеяния на малые углы. Для получения *интегрального эффективного сечения упругого рассеяния* электронов необходимо проинтегрировать дифференциальное сечение по всем углам θ:

$$\sigma(v) = \int_{\theta=0}^{\pi}\sigma(v,\theta)d\Omega = 2\pi\int_{0}^{\pi}\sigma(v,\theta)\sin\theta d\theta. \tag{11.10}$$

Сечение $\sigma(v)$ характеризует полное число рассеянных электронов, отнесенное к единичной плотности потока падающих частиц.

Направленное движение электронов под действием внешнего поля в значительной степени определяется потерями скорости (импульса) при столкновениях с частицами газа. Влияние упругих столкновений на движение электронов учитывается введением *интегрального эффективного сечения для передачи импульса* (*транспортного сечения*) σ_m.

Если частица с массой m_1 сталкивается с частицей, масса которой m_2, то при рассеянии на угол θ импульс первой частицы изменится на

$$\Delta\mathbf{p}_1 = -\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}(1-\cos\theta)\mathbf{v}, \tag{11.11}$$

где $\mathbf{v}$ — вектор относительной скорости до столкновения.

При упругом столкновении электрона с медленным атомом компонента импульса электрона в направлении начального движения изменяется на $\Delta p = p(1-\cos\theta)$, поэтому в формуле для транспортного сечения появится множитель $(1-\cos\theta)$:

$$\sigma_m(v) = \int_{\theta=0}^{\pi} \sigma(v,\theta)(1-\cos\theta)d\Omega = 2\pi\int_0^{\pi} \sigma(v,\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta d\theta. \quad (11.12)$$

В уравнения движения электрона в газе входит длина свободного пробега, вычисленная на основе транспортного сечения. Для этого следует воспользоваться формулой (11.7), подставив в нее $\sigma_m(v)$. В конкретных задачах нужно учитывать распределение всех сталкивающихся частиц по скоростям и при расчете σ_m производить усреднение.

Для кулоновского взаимодействия заряженных частиц, например для рассеяния потока электронов ионами газа, когда потенциал сил взаимодействия медленно спадает с расстоянием, учет дальних взаимодействий, соответствующих слабым отклонениям электронов ($\theta \to 0$), дает расходящийся интеграл в формуле (11.12). Для получения приближенного конечного результата приходится вводить ограничения на расстояние, при котором учитывается действие кулоновских сил.

Минимальное расстояние определяется так называемым радиусом ближнего взаимодействия b_0 — расстоянием, при котором взаимная потенциальная энергия сталкивающихся частиц равна по абсолютной величине удвоенной кинетической энергии их относительного движения. Для электрона и положительного иона с зарядом Ze

$$b_0 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e v^2}. \quad (11.13)$$

За максимальное расстояние принимают дебаевский радиус r_D — радиус области, за пределами которой экранируется поле заряда, внесенного в плазму (см. § 11.4). С учетом этих ограничений, взяв интеграл в формуле (11.12), получим

$$\sigma_m(v) = 4\pi b_0^2 L, \quad (11.14)$$

где $L = \ln\frac{r_D}{b_0}$ — кулоновский логарифм (величина в пределах от 1 до 20).

Электроны в газовом разряде сталкиваются не только с ионами, но и с другими электронами, а также с нейтральными атомами и молекулами. Для нахождения частоты столкновений электрона с передачей импульса следует сложить частоты столкновений со всеми видами частиц:

$$\nu_m = \sum_l \nu_{ml} = \sum_l \sigma_{ml} v_l N_{0l}, \quad (11.15)$$

где ν_{ml} и σ_{ml} — частота и транспортное сечение столкновений с частицами сорта l; v_l — относительная скорость. Среднее время между двумя столкновениями $\tau_m = 1/\nu_m$. Заметим, что эффективное сечение упругого рассеяния электронов на нейтральных частицах значительно

меньше, чем при кулоновском рассеянии, однако этот процесс имеет существенное значение в слабоионизированном газе для установления распределения частиц по энергиям.

При неупругих столкновениях в уравнении закона сохранения энергии появляется член ΔE, характеризующий изменение потенциальной энергии частиц за счет перехода в нее части кинетической энергии. Наибольшее значение имеют здесь столкновения электронов с атомами газа, заканчивающиеся возбуждением или ионизацией атомов. Для характеристики этих процессов также используют понятия эффективных сечений, которые могут быть выражены через транспортное сечение σ_m и вероятности $w_в$, w_i возбуждения и ионизации при столкновении:

$$\sigma_в = \sigma_m w_в; \quad \sigma_i = \sigma_m w_i. \tag{11.16}$$

Эффективные сечения на единицу объема $Q_в = \sigma_в N_0$ и $Q_i = \sigma_i N_0$ определяют количество актов возбуждения или ионизации, производимых электроном на единице своего пути. Графики зависимости Q_i и $Q_в$ от энергии электрона представляют собой кривые с максимумом (рис. 11.1, *а* и *б*). Максимальная вероятность возбуждения атома соответствует энергии электрона, лишь несколько большей энергии возбуждения, тогда как максимум вероятности ионизации приходится на энергии электрона порядка нескольких десятков или даже сотен электрон-вольт для различных типов газа. График зависимости эффективного сечения ионизации Q_i от энергии электрона eV (за исключением области максимума) можно описать приближенной эмпирической формулой

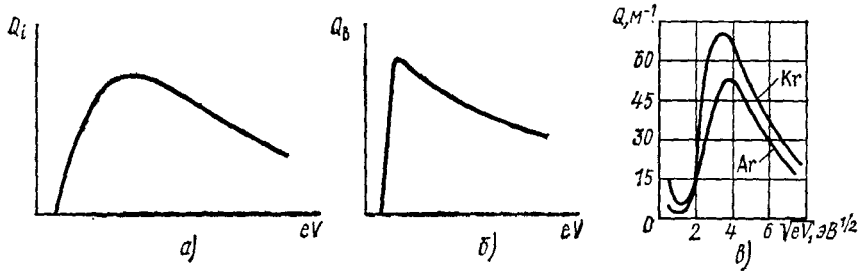


Рис. 11.1

$$Q_i \approx a(V - V_i)\, e^{-b(V - V_i)}, \tag{11.17}$$

где a и b — константы, зависящие от природы газа.

Эффективные сечения возбуждения и ионизации заметно возрастают при наличии в спектре атомов газов метастабильных энергетических уровней, с которых правилами отбора запрещен самопроизвольный переход электронов на более низкие уровни. Электрон покидает метастабильный уровень лишь в процессе столкновения атома с другой частицей или фотоном. Поэтому среднее время пре-

бывания атома в возбужденном состоянии при наличии метастабильных уровней увеличивается с $10^{-8}—10^{-9}$ с до $10^{-4}—10^{-2}$ с и возрастает вероятность *ступенчатого возбуждения* или *ступенчатой ионизации*, когда свободный электрон передает свою энергию возбужденному атому, находящемуся в метастабильном состоянии. При этом, очевидно, для возбуждения или ионизации атома требуется энергия, меньшая энергии при прямом возбуждении или ионизации.

Возможность ступенчатой ионизации определяется также процессом *резонансного возбуждения* атомов газа. Дело в том, что из возбужденного состояния атом может перейти, испустив квант света, который поглотится другим атомом и в свою очередь приведет его в возбужденное состояние. Последовательная передача возбуждения от атома к атому (до тех пор, пока квант не покинет разрядного промежутка) увеличивает эффективное время пребывания системы в возбужденном состоянии и способствует процессу ступенчатой ионизации.

Зависимость полного эффективного сечения рассеяния электрона Q от его скорости приведена на рис. 11.1, *в* для инертных газов при $p=1$ Па и $T=273$ К. Величина Q может быть пересчитана для других давлений и температур умножением на $p_0=\frac{273}{T}p$. Аналогично сечениям возбуждения и ионизации полное сечение имеет максимум при определенных энергиях электрона. В то же время газовая среда почти не рассеивает потока электронов с энергиями порядка 1 эВ. Здесь проявляются волновые свойства электронов, приводящие к их дифракции на атомах газа *(эффект Рамзауэра)*.

Ионизация атомов газа может быть осуществлена также потоком положительных ионов, однако вероятность этого процесса значительно меньше, чем при ионизации атомов потоком электронов. Это связано с большой массой и малой скоростью положительных ионов, в силу чего доля энергии, переданной атому в процессе столкновения, невелика. Энергия, переходящая при неупругом столкновении во внутреннюю энергию частиц с массами m_1 и m_2, сближающихся с относительной скоростью v, не может превысить

$$\Delta E_{\max}=\frac{1}{2}v^2\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}. \qquad (11.18)$$

Масса электрона m_e много меньше массы атома M_a, поэтому, как следует из (11.18), $\Delta E_{\max}\approx\frac{1}{2}m_ev^2$, т. е. при столкновении электрона с атомом на возбуждение атома может быть затрачена почти вся кинетическая энергия электрона. При столкновении же атома с положительным ионом, имеющим массу $M_i\approx M_a$, $\Delta E_{\max}$ не превышает $\frac{1}{2}\left(\frac{M_iv^2}{2}\right)$, т. е. ион может передать атому не более половины своей кинетической энергии.

Помимо этого, велика вероятность, что движущийся с малой скоростью положительный ион своим медленно изменяющимся полем лишь сместит энергетические уровни атома, не вызывая межуров-

невых переходов электронов. После прохождения иона смещение уровней пропадает и энергетическая структура атома восстанавливается, причем его внутренняя энергия в конечном счете не изменяется.

Оценивая возможность передачи энергии иона непосредственно электрону атома при столкновении, следует отметить, что

$$\frac{\Delta E_{\max}}{E_i} \approx \frac{1}{2} v^2 \frac{m_e M_i}{m_e + M_i} \frac{1}{\frac{1}{2} M_i v^2} = \frac{m_e}{m_e + M_i} \ll 1, \qquad (11.19)$$

т. е. для передачи электрону энергии порядка eV_i ион должен иметь энергию в несколько килоэлектрон-вольт, а этого в газовом разряде не может быть. Средние энергии ионов в газоразрядной плазме не превышают 10 эВ, а при таких значениях неупругие столкновения ионов с атомами не играют заметной роли.

Так же мала вероятность ионизации атомов при их столкновениях с другими нейтральнами атомами. Однако при высоких температурах и давлениях этот процесс имеет существенное значение, так как приводит к *термической ионизации* газа за счет энергии теплового движения. Легче всего термическая ионизация происходит в газах с низким потенциалом ионизации атомов, особенно в парах щелочных металлов. Высокая степень ионизации достигается здесь уже при температуре 3000 К, тогда как для ионизации инертных газов необходимы температуры свыше 10 000 К (при давлении в несколько сотен паскалей).

Важное значение имеют процессы возбуждения и ионизации атомов газа квантами света. Для прямой фотоионизации энергия кванта должна превышать энергию ионизации eV_i, т. е. излучение должно соответствовать далекой ультрафиолетовой части спектра. Однако возможен и процесс ступенчатой фотоионизации, когда фотоны лишь переводят атом в возбужденное состояние, а дополнительная энергия, необходимая для ионизации, приобретается атомом в результате столкновения с другой частицей. Ступенчатая фотоионизация требует меньших энергий квантов, и ионизирующее излучение может быть в видимой части спектра. Кроме того, ионизирующее излучение может появляться в самом газовом разряде при переходе возбужденных атомов или ионов газа в невозбужденное состояние с испусканием квантов света, достаточных для фотоионизации.

Кинетика заряженных частиц. В результате многочисленных столкновений и обмена энергией устанавливается определенное распределение частиц в газе по координатам и скоростям, характеризуемое функцией распределения. Сведения о движении частиц в газе можно получить из решения кинетического уравнения Больцмана, однако в общем случае это представляет большие трудности.

Из вида кинетического уравнения можно сделать некоторые выводы о свойствах газового разряда. В частности, можно определить условия *подобия разрядов*. Если рассмотреть два газоразрядных промежутка, геометрически подобных друг другу и заполненных одинаковым газом, то можно показать, что в таких системах функции

распределения электронов, а следовательно, и вольт-амперные характеристики одинаковы. Правда, это правило не выполняется в условиях высокой концентрации заряженных частиц, а также в разрядах, где нельзя пренебречь ступенчатой ионизацией, фотоионизацией, термической ионизацией и объемной рекомбинацией носителей заряда.

Из кинетического уравнения можно найти комбинации параметров, инвариантные относительно подобных преобразований, т. е. одинаковые для подобных газоразрядных промежутков. К ним относятся, например, Lp, $\mathscr{E}L$, $\mathscr{E}/p$, j/p^2, α/p, L/Λ_e и др. (здесь L—какой-либо линейный размер разряда или радиус газоразрядной трубки; p—давление; α—коэффициент Таунсенда, см. § 11.2). Использование инвариантных параметров позволяет упростить описание процессов в газовом разряде.

Элементарные частицы в объеме газа движутся по сложным траекториям, непрерывно изменяя направление своего движения в результате столкновений. Это сложное движение можно рассматривать как результат суммирования чисто хаотического, беспорядочного движения и направленного движения—под действием электрического поля или за счет градиента концентрации. Соотношение между этими типами движений определяется давлением и напряженностью электрического поля.

Равновесное распределение электронов в газоразрядном промежутке близко к распределению Максвелла—Больцмана. Можно ввести понятия *электронной температуры* T_e как меры средней энергии электронов, а также среднеарифметической, среднеквадратичной и наивероятнейшей скоростей электронов, вычисляемых по правилам статистики. В процессе упругого столкновения электрон передает атому газа лишь незначительную часть своей энергии, не более $4m_e/M_a$, поэтому средняя энергия электронов при наличии внешнего поля быстро возрастает, и электронная температура может значительно превысить температуру газа и стенок сосуда. Точный вид функции распределения для положительных ионов пока не установлен, однако и здесь условно вводят понятие *ионной температуры* T_i.

Во внешнем электрическом поле функция распределения становится несимметричной относительно координатных осей, и у электронов появляется дрейфовая составляющая скорости $v_{др}$, связанная с напряженностью внешнего поля $\mathscr{E}$ и подвижностью электронов μ_e соотношением $v_{др}=\mu_e\mathscr{E}$, где μ_e также зависит от $\mathscr{E}$:

$$\mu_e = a\left(\frac{\delta^{1/2}e\Lambda_e}{m_e\mathscr{E}}\right)^{1/2}. \qquad (11.20)$$

В формуле (11.20) a—константа; δ—коэффициент, равный доле энергии, передаваемой электроном атому при столкновении; Λ_e—средняя длина свободного пробега электрона, определяемая транспортным сечением σ_m (для приближенных расчетов можно брать значения Λ_e, вычисленные на основе полного сечения рассеяния).

Дрейфовая составляющая скорости появляется и у ионов газа, причем их подвижность μ_i связана с подвижностью электронов

(в грубом приближении) соотношением

$$\frac{\mu_e}{\mu_i} \approx \frac{\Lambda_e}{\Lambda_i} \sqrt{\frac{M_i}{m_e}}, \tag{11.21}$$

где Λ_i — средняя длина свободного пробега иона.

Из выражения (11.21) видно, что подвижность ионов газа много меньше подвижности электронов, поскольку $M_i \gg m_e$ и $\Lambda_e > \Lambda_i$.

Заметное влияние на подвижность положительных ионов оказывают процессы *перезарядки*. Движущийся ион может при столкновении с атомом или молекулой отобрать от них валентный электрон и превратиться в нейтральный атом. В процессе столкновения скорости частиц практически не изменяются, так что в результате перезарядки появляется быстрый нейтральный атом (бывший ион) и медленный положительный ион (бывший атом или молекула).

Особенно велика вероятность перезарядки, когда ион и атом газа принадлежат одному и тому же элементу. В этом случае перезарядка носит резонансный характер, т. е. внутренняя энергия системы не изменяется и обмен электроном может происходить при большом расстоянии между атомом и ионом. При этом именно перезарядка определяет подвижность иона, которая, так же как и для электронов, обратно пропорциональна корню квадратному из напряженности электрического поля:

$$\mu_i = b \frac{V_i}{\sqrt{\frac{M_i}{m_p} p\mathscr{E}}}. \tag{11.22}$$

Здесь b — константа; m_p — масса протона.

Рекомбинация зарядов. Одновременно с процессом ионизации газа происходит удаление заряженных частиц из разряда. Оба процесса уравновешиваются, и в стационарном состоянии концентрация заряженных частиц в разряде остается неизменной. Устранение заряженных частиц из разряда может быть связано с одним из следующих процессов:

1) рекомбинацией заряженных частиц противоположного знака в объеме газа;

2) «прилипанием» электронов к нейтральным атомам и молекулам (устранением быстрых частиц);

3) диффузией заряженных частиц к стенкам сосуда с последующей рекомбинацией;

4) рекомбинацией зарядов на электродах.

При рекомбинации положительных ионов с электронами или отрицательными ионами избыточная энергия выделяется в виде рекомбинационного излучения или передается ближайшим элементарным частицам в процессе «тройного столкновения». В случае ступенчатой рекомбинации образуются возбужденные атомы, которые затем переходят с излучением в нормальное состояние. Скорость объемной рекомбинации пропорциональна концентрации зарядов обоих

знаков:

$$\frac{dn_+}{dt} = \frac{dn_-}{dt} = -\beta n_+ n_-, \qquad (11.23)$$

где β — коэффициент рекомбинации.

Коэффициент β определяется скоростью частиц. Чем медленнее движутся частицы, тем больше времени они находятся вблизи друг друга и тем выше вероятность рекомбинации. Коэффициент β может быть определен по скорости уменьшения концентрации заряженных частиц после выключения разряда. Если в момент выключения разряда $n_+ = n_- = n_0$, то интегрирование выражения (11.23) дает

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + n_0 \beta t}. \qquad (11.24)$$

Присоединение электронов к атомам газа маловероятно. Значительно выше вероятность присоединения электронов к молекулам газа с последующей рекомбинацией с положительными ионами. Присоединение электронов к нейтральным молекулам газа («прилипание») наиболее вероятно в газах, молекулы которых имеют большое электронное сродство. Столкновение электрона с молекулой или положительным молекулярным ионом может привести к диссоциации, так как энергия электрона, передаваемая молекуле, вызывает нарушение межатомных связей.

В объеме газа электрон находится вблизи иона очень короткий промежуток времени (менее 10^{-8} с), поэтому вероятность объемной рекомбинации электрона и иона невелика. Усиленная рекомбинация зарядов происходит на стенках сосуда, к которым диффундируют электроны и ионы из объема газа и около которых движение зарядов пространственно ограничено. Вероятность рекомбинации у стенок велика еще и потому, что стенка способна поглотить энергию, выделяемую при рекомбинации. Процесс рекомбинации на металлических электродах заключается в переходе свободных электронов из разрядного промежутка в металл под действием поля у границы кристаллической решетки, а также в туннельном переходе электронов металла сквозь потенциальный барьер у его границы на один из свободных уровней приближающегося положительного иона с образованием нейтрального атома газа в возбужденном или нормальном состоянии.

Преобладание того или иного вида рекомбинации в газовом разряде определяется прежде всего давлением газа. При $p < 10^2$ Па преобладает поверхностная ионизация, при $p > 10^3$ Па — объемная ионизация.

§ 11.2. ВИДЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В ГАЗЕ. НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНЫЙ И САМОСТОЯТЕЛЬНЫЙ РАЗРЯДЫ

Несамостоятельный разряд. Электрические разряды в газе подразделяют на *несамостоятельные*, требующие для своего поддержания внешний источник ионизации, обеспечивающий появление заряжен-

ных частиц (нагрев катода, внешнее излучение и т. д.), и *самостоятельные*, развивающиеся только за счет процессов в самом разряде и не требующие внешнего возбуждения.

Переход от несамостоятельного разряда к самостоятельному легче всего прослеживается в газоразрядной трубке с холодным катодом, на которую подано напряжение и в которой электроны появляются в разрядном промежутке за счет внешнего ионизирующего излучения, либо за счет фотоэлектронной эмиссии с катода.

Под действием приложенного напряжения заряженные частицы начинают двигаться к аноду (электроны) и катоду (положительные ионы), создавая ток через разрядный промежуток. Вольт-амперная характеристика такого разряда показана на рис. 11.2.

При малом анодном напряжении (участок *1*) ток ограничен полем объемного заряда носителей в разрядном промежутке, а также их рекомбинацией, поэтому не все образовавшиеся носители достигают электродов. С ростом напряжения до величин, соответствующих участку *2*, объемный заряд рассасывается и почти все носители попадают на электроды (*режим насыщения*). С дальнейшим повышением напряжения разряд переходит в *режим газового усиления*, характеризующийся образованием электронных лавин (участок *3*). Участок *4* соответствует переходу к самостоятельному разряду.

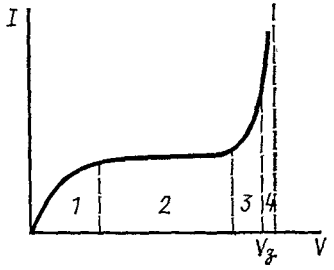


Рис. 11.2

При этих напряжениях кинетическая энергия, приобретаемая электронами на пути к аноду, достаточна для ионизации атомов газа. Каждый акт ионизации служит источником появления нового свободного электрона в разрядном промежутке, причем этот электрон, ускоряясь полем, в свою очередь способен вызвать ионизацию газа. Поэтому по мере движения к аноду число свободных электронов в разрядном промежутке лавинно нарастает. Таунсендом были введены три коэффициента для описания процесса нарастания электронных лавин: 1) α — коэффициент объемной ионизации электронами, равный количеству актов ионизации, производимых одним электроном на единице пути к аноду; 2) β — коэффициент объемной ионизации положительными ионами, равный количеству актов ионизации, производимых одним положительным ионом на единице пути к катоду; 3) γ — коэффициент, характеризующий количество электронов, вылетающих с катода в результате попадания на него положительных ионов, возбужденных метастабильных атомов или молекул, а также квантов, излучаемых возбужденными атомами газа, отнесенное к числу бомбардирующих катод положительных ионов (величина порядка 10^{-3}—10^{-1}); перечисленные явления на поверхности катода были названы γ-процессами.

Если ось x направлена вдоль разрядного промежутка от катода к аноду, то увеличение потока электронов на пути dx за счет

актов ионизации атомов газа будет равно:

$$dn = \alpha n dx, \tag{11.25}$$

где n — количество электронов, проходящих в единицу времени через сечение, расположенное на расстоянии x от катода.

Допустим, что под действием внешнего возбуждающего фактора с катода выходит в единицу времени n_0 электронов. Для вычисления количества электронов, которые придут на анод в первой электронной лавине n_{e1}, следует проинтегрировать выражение (11.25) в пределах длины разрядного промежутка, т. е. от $x=0$ до $x=d$, где d — расстояние между катодом и анодом. В общем случае коэффициент α является функцией напряженности поля и давления, поэтому интегрирование выражения (11.25) приводит к соотношению

$$n_{e1} = n_0 e^{\int_0^d \alpha dx}. \tag{11.26}$$

Для плоской системы электродов в отсутствие объемного заряда (при малых плотностях тока несамостоятельного разряда им можно пренебречь) поле между электродами однородно, коэффициент α не зависит от x и выражение (11.26) сводится к виду

$$n_{e1} = n_0 e^{\alpha d}. \tag{11.27}$$

На пути к аноду электроны совершают $n_{e1} - n_0$ актов ионизации, и под действием приложенного напряжения к катоду направится поток ионов, равный

$$n_{e1} - n_0 = n_0 (e^{\alpha d} - 1). \tag{11.28}$$

Дойдя до катода, положительные ионы вызывают появление дополнительного количества электронов за счет γ-процессов, которое складывается с числом электронов, образованных внешним фактором. В результате число электронов, дающих начало второй лавине из области катода,

$$n_0 + \gamma (n_{e1} - n_0) = n_0 [1 + \gamma (e^{\alpha d} - 1)]. \tag{11.29}$$

К концу второй лавины оно возрастет до

$$n_{e2} = n_0 [1 + \gamma (e^{\alpha d} - 1)] e^{\alpha d}, \tag{11.30}$$

а в разряде появится

$$n_0 [1 + \gamma (e^{\alpha d} - 1)] (e^{\alpha d} - 1) \tag{11.31}$$

положительных ионов, которые, придя на катод, вызовут дальнейшее увеличение электронного тока.

Отношение количества электронов, вылетающих с катода в s-й лавине в результате γ-процессов, к числу электронов, покинувших катод в предыдущей лавине, называют *ионизационным нарастанием* и обозначают μ. Очевидно, ионизационное нарастание

$$\mu = \gamma (e^{\alpha d} - 1) \tag{11.32}$$

определяет степень нарастания электронных лавин. При $\mu < 1$ каждая последующая лавина меньше предыдущей и разряд затухает, при $\mu = 1$ все электронные лавины одинаковы, а при $\mu > 1$ лавины нарастают. При искажении поля в разрядном промежутке объемным зарядом

$$\mu = \gamma\left(e^{\int_0^d \alpha dx} - 1\right). \tag{11.33}$$

В s-й лавине количество электронов, пришедших на анод,

$$n_{es} = n_0 e^{\alpha d} \sum_{r=0}^{s-1} [\gamma (e^{\alpha d} - 1)]^r. \tag{11.34}$$

Суммируя выражение (11.34) и устремив s к бесконечности, можно определить число электронов, приходящих на анод в установившемся режиме:

$$n_e = n_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma (e^{\alpha d} - 1)}. \tag{11.35}$$

Тогда анодный ток

$$I = I_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma (e^{\alpha d} - 1)}. \tag{11.36}$$

При $I_0 = 0$ анодный ток также равен нулю, что означает прекращение разряда в отсутствие внешнего возбуждения в несамостоятельном разряде.

При выводе формулы (11.36) не учитывалась ионизация газа положительными ионами. Более строгое выражение записывается в виде

$$I = I_0 \frac{(\alpha - \beta) e^{(\alpha - \beta) d}}{\alpha (1 + \gamma) - (\alpha\gamma + \beta) e^{(\alpha - \beta) d}}. \tag{11.37}$$

При $\beta = 0$ выражение (11.37) переходит в (11.36). Обычно коэффициент β очень мал и можно пользоваться формулой (11.36).

Анодный ток представляет собой электронную составляющую тока в конце разрядного промежутка. Полный ток, равный сумме электронной и ионной составляющих, постоянен вдоль разрядного промежутка. Соотношение между ионной и электронной составляющими тока изменяется, но при этом сумма их в каждом сечении одинакова и равна анодному току.

Переход несамостоятельного разряда в самостоятельный. Коэффициенты α и γ зависят от напряженности электрического поля и давления газа. В общем виде эти зависимости описываются некоторыми функциями f_1 и f_2:

$$\begin{aligned} \alpha &= p f_1(\mathscr{E}/p), \\ \gamma &= f_2(\mathscr{E}/p). \end{aligned} \tag{11.38}$$

График $\alpha/p = f_1(\mathscr{E}/p)$ для воздуха приведен на рис. 11.3. Выбор системы координат обусловлен тем, что α/p и $\mathscr{E}/p$ являются инвариантами подобного преобразования. Для расчета отношения α/p можно воспользоваться полуэмпирической формулой

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-B\frac{p}{\mathscr{E}}\right), \tag{11.39}$$

где значения коэффициентов A и B определяются опытным путем. Для воздуха $A = 11{,}3$ м$^{-1}\cdot$Па$^{-1}$, $B = 274$ В$\cdot$м$^{-1}\cdot$Па$^{-1}$.

Результаты измерений показывают наличие максимума на графике $\alpha/p = f_1(\mathscr{E}/p)$, расположенного для большинства газов в об-

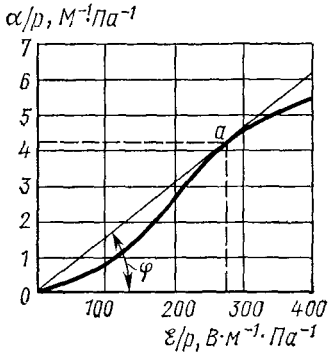


Рис. 11.3

Таблица 11.1

Газ	$\mathscr{E}/p$, В$\times$ $\times$м$^{-1}\cdot$Па$^{-1}$	$1/\eta$, В
N_2	262	75
CO_2	300	62
Воздух	274	66
Hg	150	80

ласти $10^3 - 10^4$ В$\cdot$м$^{-1}\cdot$Па$^{-1}$. В сильном электрическом поле и при малых давлениях газа электрон набирает между столкновениями такую большую энергию, которая соответствует малой вероятности ионизации (далеко за максимумом сечения ионизации), что и вызывает уменьшение α.

Для характеристики интенсивности ионизации часто пользуются коэффициентом $\eta = \frac{\alpha}{\mathscr{E}} = \frac{\alpha/p}{\mathscr{E}/p}$, определяющим среднее число ионов, образованных электроном на пройденной им разности потенциалов в 1 В. Обратная величина $1/\eta$ характеризует среднюю энергию в вольтах, затраченную электроном на один акт ионизации.

Из выражения (11.38) следует, что первый коэффициент Таунсенда α достигает максимума при определенных значениях $\mathscr{E}/p$. Действительно, максимум функции $\alpha = pf_1(\mathscr{E}/p)$ можно найти, приравняв нулю производную:

$$\frac{\partial\alpha}{\partial p} = p\frac{\partial f_1(\mathscr{E}/p)}{\partial(\mathscr{E}/p)}\frac{\partial(\mathscr{E}/p)}{\partial p} + f_1(\mathscr{E}/p) = 0. \tag{11.40}$$

Подставив $f_1\left(\frac{\mathscr{E}}{p}\right) = \frac{\alpha}{p}$ и $\frac{\partial(\mathscr{E}/p)}{\partial p} = -\frac{\mathscr{E}}{p^2}$, получим, что α достигает максимума при

$$\eta = \frac{\alpha/p}{\mathscr{E}/p} = \frac{\partial(\alpha/p)}{\partial(\mathscr{E}/p)}, \tag{11.41}$$

т. е. в той точке графика рис. 11.3, где касательная к кривой $f_1(\mathscr{E}/p)$ проходит через начало координат (точка a). Величину $\mathscr{E}/p$, при которой α достигает максимума, называют *постоянной Столетова*. В табл. 11.1 приведены значения постоянной Столетова для различных газов и отношения $1/\eta$, соответствующего максимуму α.

С повышением напряжения между электродами значения α возрастают, и при некотором напряжении $V_з$ величина $\gamma(e^{\alpha d}-1)$ становится равной единице, т. е. знаменатель выражения (11.36) обращается в нуль. Теперь уже анодный ток I не равен нулю при исчезновении внешнего возбуждения (при $I_0=0$), иными словами, при выполнении условия

$$\mu=\gamma(e^{\alpha d}-1)=1 \qquad (11.42)$$

разряд становится самостоятельным (происходит пробой газа). Выполнение условия (11.42) физически означает, что каждый электрон, вылетающий с катода, вызывает в процессе лавинного нарастания такое количество актов ионизации, что пришедшие на катод положительные ионы в свою очередь выбивают с него один электрон, т. е. разряд способен поддерживаться только за счет внутренних процессов в разрядном промежутке. Напряжение $V_з$, при котором возникает самостоятельный разряд, называют *напряжением зажигания* (см. рис. 11.2). Если в момент включения напряжение заведомо превышает $V_з$, то в разрядном промежутке в течение очень короткого отрезка времени развивается самостоятельный разряд, минуя стадию несамостоятельного разряда. Условие (11.42) с учетом (11.38) можно записать в виде

$$f_2(\mathscr{E}/p)\left[e^{pdf_1(\mathscr{E}/p)}-1\right]=1. \qquad (11.43)$$

Учитывая, что непосредственно перед зажиганием разряда ток был невелик и объемный заряд не искажал распределения электрического поля, т. е. $\mathscr{E}=\mathscr{E}_з=V_з/d$, условие возникновения самостоятельного разряда можно переписать в виде

$$f_2\left(\frac{V_з}{pd}\right)\left[e^{pdf_1(V_з/pd)}-1\right]=1. \qquad (11.44)$$

Отсюда следует, что напряжение зажигания определяется произведением давления газа на расстояние между катодом и анодом. В этом проявляется частный случай закона подобия газовых разрядов. Величина $V_з$ может быть найдена из выражения (11.44) после подстановки в него соотношений (11.38) и (11.39) и двукратного логарифмирования:

$$V_з=\frac{B(pd)}{C+\ln(pd)}, \qquad (11.45)$$

где

$$C=\ln\frac{A}{\ln(1+1/\gamma)}. \qquad (11.46)$$

Графики этой зависимости для различных газов, называемые *кривыми Па́шена*, приведены на рис. 11.4. При определенных зна-

чениях pd напряжение $V_з$ минимально. Очевидно, это соответствует условию оптимальной ионизации, т. е. точке a на рис. 11.3. Условие минимума можно получить из выражения (11.45), приравняв нулю производную $\frac{dV_з}{d(pd)}$. Тогда

$$(pd)_{min} = \frac{e}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right), \qquad V_{з\,min} = B(pd)_{min}. \tag{11.47}$$

Здесь e — основание натурального логарифма.

Необходимость повышения напряжения для зажигания разряда при уменьшении pd относительно $(pd)_{min}$ вызвана тем, что электронные лавины не успевают развиться в необходимой мере при малых межэлектродных расстояниях и в условиях малой плотности газа. При больших значениях $pd > (pd)_{min}$ увеличение напряжения зажигания связано, во-первых, с уменьшением напряженности поля при больших межэлектродных расстояниях и, во-вторых, с уменьшением длины свободного пробега электронов в условиях высокого давления (а следовательно, плотности) газа. Теперь лишь небольшая часть электронов успевает набрать между столкновениями с атомами энергию, достаточную для ионизации.

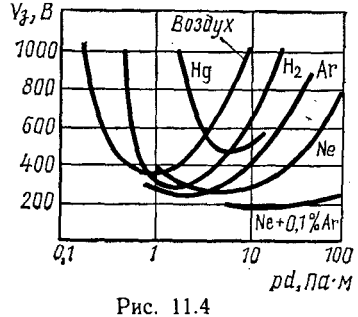


Рис. 11.4

Напряжение $V_з$ зависит также от материала катода, наличия примесей в газовой среде, формы разрядного промежутка. Чем меньше работа выхода материала катода, тем ниже напряжение зажигания. В зависимости от типа примеси в газовой среде напряжение $V_з$ может либо уменьшаться, лицо возрастать. В частности, добавление небольшого количества другого газа с малой энергией ионизации атомов, меньшей энергии возбуждения метастабильных состояний в атомах основного газа $eV_{мет}$, может привести к снижению напряжения зажигания. Дело в том, что в результате бомбардировки электронами с энергией, меньшей энергии ионизации атомов основного газа eV_i, но большей энергии возбуждения метастабильных состояний $eV_{мет}$, происходит образование значительного количества метастабильных атомов (но не ионов) основного газа, которые затем способны ионизировать атомы примеси в процессе неупругих столкновений. Этот процесс требует затраты энергии электрона, меньшей энергии ионизации атома основного газа. При этом концентрация атомов примеси может быть незначительной, так как энергия электронов передается им не в результате непосредственных столкновений, а через метастабильные атомы основного газа, концентрация которых на несколько порядков выше. Подобные смеси газов называются *пеннинговскими*. К ним относится, в частности, смесь, состоящая из неона с небольшой (порядка 0,1%) до-

бавкой аргона. На рис. 11.4 приведены кривые Пашена для чистых Ne и Ar и смеси Ne+0,1% Ar.

Область применимости закона Пашена (11.45) ограничена кругом физических явлений, для которых справедлив закон подобия разрядов. Отступления от закона Пашена наблюдаются при больших давлениях, когда происходит искровой пробой разрядного промежутка, и при малых значениях pd, когда между электродами возникает вакуумный пробой с участием автоэлектронной эмиссии.

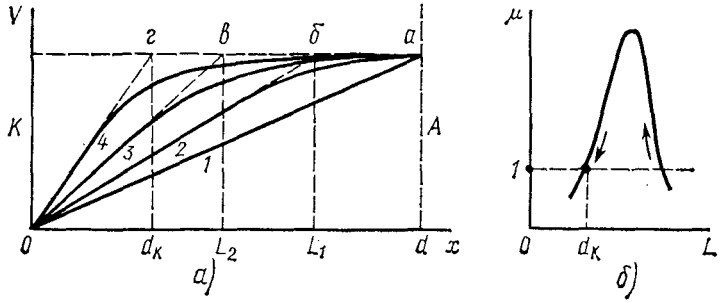


Рис. 11.5

Условие (11.42) указывает лишь на возникновение самостоятельного разряда в газе, но не дает сведений о его дальнейшем развитии и накоплении объемного заряда в разрядном промежутке. Для того чтобы учесть влияние объемного заряда на развитие разряда, В. Роговский исследовал уравнения Таунсенда совместно с уравнением Пуассона. Полученная им картина нарастания разряда может быть качественно описана следующим образом.

С момента зажигания самостоятельного разряда ток быстро нарастает и резко увеличивается концентрация положительных ионов в разрядном промежутке. Теперь уже напряженность поля не является постоянной, а напряжение не возрастает линейно от катода к аноду, как это было перед моментом зажигания (прямая *1* на рис. 11.5, *а*). Наиболее велика концентрация электронов и положительных ионов вблизи анода, где сильнее всего развиты электронные лавины и максимально количество актов ионизации. Проводимость этого участка высокоионизированного газа (плазмы) велика, и падение напряжения на нем незначительно. Поэтому распределение потенциала V будет последовательно, по мере развития разряда и увеличения области плазмы, соответствовать кривым *2* и *3* на рис. 11.5, *а*.

Кривые нарастания потенциала могут быть приближенно заменены ломаными (штриховые линии), так что напряженность электрического поля отлична от нуля лишь в пределах ограниченного участка до точек *б*, *в* и т. д. Расстояние L, на котором происходит нарастание напряжения, постепенно уменьшается ($L_2 < L_1 < d$), а напряженность поля в прикатодной области возрастает. Коэффициент α зависит от напряженности электрического поля (см. рис. 11.3),

поэтому он также изменяется от лавины к лавине по мере развития разряда и уменьшения L. Если в начальный момент $V=V_з$, $L=d$ и $\mu=\gamma(e^{\alpha d}-1)=1$, то по мере уменьшения длины участка падения напряжения L в результате накопления объемного заряда значение μ будет возрастать, так как на начальном участке зависимости $\alpha/p=f_1(\mathscr{E}/p)$, левее точки a на рис. 11.3, коэффициент α нарастает быстрее, чем убывает L, т. е. αL увеличивается и μ становится больше единицы (рис. 11.5, *б*). В свою очередь условие $\mu>1$ означает последовательное нарастание электронных лавин и увеличение объемного заряда. Иными словами, условие зажигания разряда $\mu=1$ еще не означает, что он будет устойчив. Увеличение тока в результате случайной флуктуации приводит к уменьшению длины участка падения напряжения и росту μ, после чего разряд нарастает по описанной схеме.

Когда длина участка падения напряжения уменьшается настолько, что напряженность поля будет соответствовать области правее точки a на рис. 11.3, нарастание электронных лавин замедляется. В этой области тангенс угла наклона касательной к кривой $\alpha/p=f_1(\mathscr{E}/p)$ меньше тангенса угла наклона прямой Oa. Но поскольку вдоль прямой Oa $\frac{\alpha}{p}=\frac{\mathscr{E}}{p}\operatorname{tg}\varphi=\frac{V_з}{pL}\operatorname{tg}\varphi$ и $\alpha L=V_з\operatorname{tg}\varphi=\text{const}$, в области правее точки a величина αL убывает с ростом $\mathscr{E}$ и уменьшением L. Ионизационное нарастание μ уменьшается с возрастанием тока (рис. 11.5, *б*) до тех пор, пока при некоторой длине участка падения напряжения $L=d_к$ не станет опять равным единице (но уже в области $\mathscr{E}/p$ правее точки a). Это расстояние будет соответствовать устойчивому равновесию и именно оно будет устанавливаться в разряде. Разряд окончательно стабилизируется при таком распределении потенциала, при котором коэффициенты α и γ будут связаны с расстоянием $d_к$ соотношением

$$\gamma(d_к)[e^{\alpha(d_к)d_к}-1]=1, \qquad (11.48)$$

когда все лавины становятся одинаковыми.

Однако если по мере увеличения напряженности поля с уменьшением L электронный ток будет возрастать за счет разогрева катода ионной бомбардировкой или в результате автоэлектронной эмиссии, то стабилизации разряда не произойдет и разрядный ток будет продолжать увеличиваться, пока не будет ограничен параметрами внешней цепи.

При импульсном анодном напряжении, бо́льшем $V_з$, разряд возникает не сразу. Развитие разряда начинается через время τ_s (*статистическое время запаздывания*) между моментом подачи напряжения и моментом появления свободного электрона, способного начать процесс ионизации в газе. Время τ_s связано с наличием ионизирующих факторов, в частности с остаточной ионизацией в газе, а также с состоянием поверхности электродов и величиной приложенного напряжения. Окончательное установление разряда характеризуется временем развития разряда (*временем формирования*) τ_f от начала первой лавины до установления стационарного разряда. Время τ_f

зависит от $\mathscr{E}$ и p и уменьшается от $10^{-4}—10^{-5}$ с до $10^{-7}—10^{-8}$ с при повышении давления газа от 10^2 Па до 1 ат ($\sim 10^5$ Па).

Типы газовых разрядов. Параметры внешней цепи (напряжение источника и балластное сопротивление) определяют, на какой стадии развития остановится газовый разряд. При уменьшении балластного сопротивления разряд будет переходить от одной формы к другой, что отразится на ходе вольт-амперной характеристики.

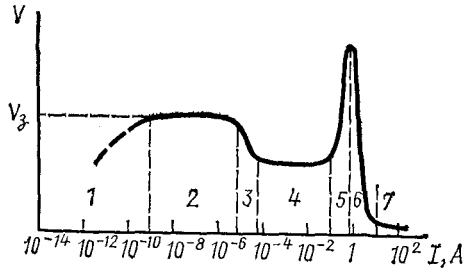


Рис. 11.6

Примерный ход вольт-амперной характеристики электрического разряда в газе приведен на рис. 11.6. Отдельные участки характеризуют различные типы газовых разрядов: *1*—несамостоятельный темный (таунсендовский) разряд; *2*—самостоятельный темный (таунсендовский) разряд; *3*—неустойчивая область перехода от темного разряда к тлеющему; *4*—нормальный тлеющий разряд; *5*—аномальный тлеющий разряд; *6*—переходная область между тлеющим и дуговым разрядами; *7*—дуговой разряд.

Особыми типами следует считать коронный и искровой разряды, возникающие преимущественно при высоких давлениях газа.

§ 11.3. ТЛЕЮЩИЙ И ДУГОВОЙ РАЗРЯДЫ

Тлеющий разряд. Плотность тока в самостоятельном темном (таунсендовском) разряде имеет порядок $10^{-11}—10^{-2}$ А/м^2, поэтому объемный заряд в разрядном промежутке настолько мал, что не искажает распределения электрического поля. При уменьшении балластного сопротивления во внешней цепи разрядный ток, а вместе с ним и объемный заряд нарастают и при достижении определенного значения тока начинается быстрый переход к тлеющему разряду с достаточно высокой плотностью объемного заряда и резко неравномерным распределением поля вдоль разрядного промежутка. Одновременно напряжение на разрядной трубке падает от нескольких сотен или даже тысяч вольт до 70—300 В.

Нормальному тлеющему разряду соответствует участок *4* вольт-амперной характеристики, изображенной на рис. 11.6. Разряд возникает, как правило, при давлениях 1—100 Па и характеризуется довольно малым током ($10^{-4}—1$ А) и сравнительно большим напряжением на разрядной трубке (сотни вольт). Как видно из рис. 11.5, почти все падение напряжения сосредоточено на участке $d_к$, который называется *участком катодного падения напряжения.*

Тлеющий разряд существует и при атмосферном давлении, однако во избежание разогрева катода и перехода к дуговому разряду катод разрядной трубки должен иметь охлаждение.

В тлеющем разряде можно различить несколько чередующихся областей с различно протекающими процессами возбуждения, ионизации и рекомбинации зарядов. В длинных трубках в условиях низкого давления эти области можно наблюдать непосредственно по различной интенсивности свечения газа. На рис. 11.7 показаны области тлеющего разряда и приведены картина свечения (*а*), а также распределение интенсивности свечения J (*б*), потенциала V (*в*), напряженности поля $\mathscr{E}$ (*г*) и плотности заряда ρ (*д*) между катодом K и анодом A.

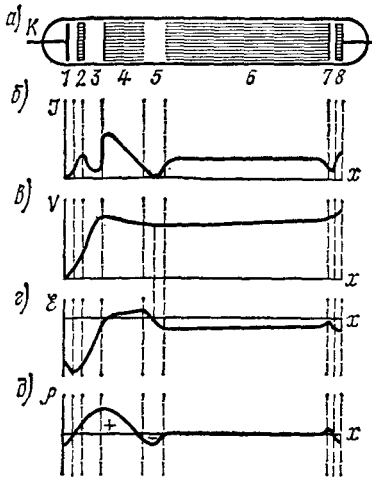


Рис. 11.7

Физика явлений, происходящих в различных областях тлеющего разряда, может быть качественно описана следующим образом (номера областей соответствуют номерам на рис. 11.7).

1. Тонкая область, примыкающая к катоду, называется *первым катодным* или *астоновым темным пространством*. Электроны, выбитые потоком ионов из катода, обладают малыми скоростями и участвуют лишь в упругих столкновениях с атомами газа, так что в этой области атомы находятся в невозбужденном состоянии и свечение отсутствует.

2. Ускоряясь в сильном электрическом поле, электроны набирают энергию, достаточную для возбуждения атомов газа, которые затем переходят снова в невозбужденное состояние с излучением, образуя резко ограниченный участок *первого катодного свечения*. Чем ближе к аноду произошло неупругое столкновение электрона, тем бóльшую он имел энергию и тем сильнее возбудил атом. Поэтому энергия квантов, испускаемых возбужденными атомами, и частота излучения увеличиваются в той части участка первого катодного свечения, которая расположена ближе к аноду.

3. Когда электроны набирают энергию, достаточную для ионизации атомов газа, интенсивность свечения уменьшается, образуя *второе катодное* или *круксово темное пространство*. Отсюда начинаются электронные лавины. Здесь мало возбужденных атомов, поскольку мала́ вероятность возбуждения при таких энергиях электронов. Рекомбинация электронов и ионов также маловероятна ввиду их большой относительной скорости. Подвижность электронов значительно выше подвижности положительных ионов, поэтому в области второго катодного темного пространства преобладает положительный заряд медленно движущихся ионов.

4. Развивающиеся электронные лавины создают высокую степень ионизации газа, поэтому проводимость остальных участков разряда значительно выше, чем в области катодного падения напря-

жения, и изменение потенциала в них невелико, так что заряды движутся, почти не ускоряясь полем. Их направленное движение быстро сменяется хаотическим, средняя энергия уменьшается и ее уже недостаточно для ионизации атомов. При этом вероятность возбуждения атомов вторичными электронами, появившимися в результате ионизации, и первичными электронами, сохранившими часть энергии после акта ионизации, снова увеличивается и свечение нарастает (*отрицательное или катодное свечение*). Свечение обусловлено не только высвечиванием возбужденных атомов, но и рекомбинацией медленно движущихся электронов и положительных ионов (это свечение называют также тлеющим). По мере удаления от катода скорость электронов постепенно снижается, что уменьшает вероятность возбуждения и интенсивность свечения. Правую границу тлеющего свечения можно считать пределом, до которого долетают быстрые электроны, разогнавшиеся на участке второго катодного темного пространства. Резкая граница тлеющего свечения со стороны катода представляет собой предел, до которого диффундируют медленные электроны в направлении катода. У границы тлеющего свечения они останавливаются сильным электрическим полем второго катодного темного пространства. Накопление медленных электронов в области тлеющего свечения приводит к компенсации положительного заряда ионов (рис. 11.7) и некоторому снижению потенциала.

5. В результате неупругих столкновений энергия электронов уменьшается настолько, что они становятся способными совершать лишь упругие столкновения. Свечение вновь падает (*фарадеево темное пространство*).

6. Наибольший объем в разрядном промежутке занят *столбом* (*остовом*) разряда — участком высокоионизированного газа (*плазмы*) с примерно равной концентрацией положительных и отрицательных зарядов. Диффузия носителей заряда на стенки в области фарадеева темного пространства и остова разряда вызывает уменьшение их концентрации в объеме и снижение проводимости. Поэтому вдоль всего столба разряда потенциал несколько повышается (рис. 11.7, *в*) и электронный газ разогревается в электрическом поле до температур, при которых энергия электронов становится достаточной для ионизации газа в той мере, чтобы восполнять убыль зарядов на стенки. Чем больше диаметр разрядной трубки, тем меньше диффузия зарядов к стенкам и градиент потенциала вдоль столба разряда, а следовательно, температура электронного газа. Соответственно уменьшается и интенсивность свечения газоразрядной плазмы, возбуждаемой электронными ударами (более подробное описание процессов в столбе разряда приведено в § 11.4).

7, 8. Если в столбе разряда концентрации положительных и отрицательных зарядов примерно одинаковы, то вблизи анода это равенство нарушается за счет движения положительных ионов к катоду, а электронов — к аноду. В результате возрастает напряженность электрического поля между столбом разряда и анодом и появляется *анодное падение напряжения*, необходимое для обеспече-

ния постоянства полного тока на этом участке разряда. Знак анодного падения напряжения зависит от размеров анода. Ток на анод определяется количеством электронов, диффундирующих из остова разряда; при малых размерах анода он может оказаться меньше тока электронов, отходящих от анода во внешнюю цепь. В этом случае потенциал анода повышается настолько, чтобы увеличился отбор электронов из остова и число вытягиваемых к аноду из плазмы электронов равнялось числу электронов, отбираемых от анода во внешнюю цепь (*положительное анодное падение напряжения*). При больших размерах анода ток электронов, приходящих на анод из разряда, превышает ток во внешней цепи и для устранения этого неравенства потенциал анода автоматически снижается (*отрицательное анодное падение напряжения*). Знак анодного падения напряжения в значительной степени зависит также от формы поверхности анода и степени компенсации отрицательного объемного заряда электронов положительными ионами вблизи анода.

При положительном анодном падении напряжения электроны на пути к аноду ускоряются и приобретают энергию, достаточную для возбуждения и даже ионизации газа. Поэтому около анода появляется *участок анодного свечения* (*8*), отделенный от столба разряда *темным анодным пространством* (*7*).

Для поддержания тлеющего разряда необходимы лишь его катодные участки (*1* — *4*), обеспечивающие ионизацию газа. Столб разряда представляет собой участок с повышенной проводимостью, соединяющий катодные участки разряда с анодом. В катодных участках разряда направленное движение электронов преобладает над хаотическим, поэтому при повороте катода относительно анода катодные участки разряда не изменяют своего положения относительно катода, а остальная часть разряда заполняется столбом произвольной формы, в котором движение зарядов носит в основном диффузионный характер. При сокращении расстояния между анодом и катодом протяженность столба уменьшается и он может исчезнуть совсем. По мере приближения анода к катоду вслед за столбом исчезает фарадеево темное пространство и катодное тлеющее свечение. При подходе анода к границе тлеющего свечения, расположенной ближе к катоду, т. е. при введении его в область, где формируются электронные лавины (область *3* на рис. 11.7), разряд исчезает, либо для его поддержания необходимо повысить эффективность процессов ионизации увеличением напряжения на трубке (*затрудненный разряд*).

При переходе от темного разряда к тлеющему протяженность области, в которой происходит нарастание напряжения, резко сокращается за счет развития объемного заряда, и напряженность поля в ней возрастает. В результате облегчаются условия образования электронных лавин на катодных участках разряда и он может поддерживаться при напряжениях, меньших напряжения зажигания. Напряжение, при котором существует разряд, близко к падению напряжения на катодном участке разряда (*нормальному*

катодному падению напряжения $V_{кн}$) и отличается от него на величину анодного падения и падения напряжения на столбе разряда.

Нормальное катодное падение в тлеющем разряде не зависит от тока и определяется типом газа и материалом катода. Приближенно можно считать, что

$$V_{кн} = \eta \ln(1 + 1/\gamma), \tag{11.49}$$

где $\eta = \alpha/\mathscr{E}$. Как показывают результаты экспериментов, в одном и том же газе при разных катодах выполняется равенство

$$V_{кн} = K e\varphi, \tag{11.50}$$

где K — коэффициент пропорциональности, определяемый типом газа; $e\varphi$ — работа выхода из катода.

В режиме нормального тлеющего разряда плотность тока $j_н$ также постоянна, а ток I определяется площадью части катода, занятой разрядом. При небольших токах разряд занимает лишь часть поверхности катода. С ростом тока площадь, занятая разрядом, увеличивается, пока не станет равной площади поверхности катода. Природа сил, вызывающих это явление, пока неясна.

Как следует из закона подобия разрядов, плотность тока в нормальном тлеющем разряде $j_н$ пропорциональна квадрату давления газа, поскольку отношение $j_н/p^2$ является инвариантой подобного преобразования. Из этого же закона следует постоянство произведения давления на длину участка катодного падения напряжения для данного газа и материала катода.

Когда вся площадь катода занята разрядом, дальнейшее возрастание разрядного тока возможно лишь за счет повышения интенсивности γ-процессов на катоде, а для этого необходимо увеличение катодного падения напряжения и соответственно напряжения на разрядной трубке. Разряд переходит в *аномальный тлеющий разряд*, а катодное падение $V_{ка}$ может возрасти до 10^3 В. Увеличение плотности тока в аномальном тлеющем разряде $j_а$ обусловлено бомбардировкой катода быстрыми ионами и нейтральными атомами, а главным образом фотоэлектронной эмиссией с катода под действием ультрафиолетового излучения из катодных участков разряда. При этом область тлеющего свечения расширяется, а ее яркость возрастает за счет увеличения количества и энергии электронов.

Аномальное катодное падение напряжения связано с нормальным катодным падением эмпирической зависимостью

$$V_{ка} = V_{кн} + \frac{C}{p}(j_а - j_н)^{1/2}, \tag{11.51}$$

где C — константа, определяемая типом газа и материалом катода.

При достижении определенной величины тока, зависящей от материала и формы катода, а также от типа и давления газа, аномальный тлеющий разряд скачком переходит в самостоятельный дуговой разряд.

Самостоятельный дуговой разряд. При уменьшении балластного сопротивления во внешней цепи разрядной трубки анодный ток воз-

растает, а $d_к$ уменьшается настолько, что энергии и количества ионов, бомбардирующих катод, становится достаточно для заметного повышения его температуры. С некоторой точки поверхности катода, нагретой сильнее остальных точек, появляется термоэлектронная эмиссия, дающая начало новым электронным лавинам и соответственно вызывающая усиление потока ионов, бомбардирующих катод. Увеличение тока разряда приводит к повышению напряжения на балластном сопротивлении и снижению напряжения на трубке, в результате условия образования лавин ухудшаются и разряд может поддерживаться лишь с более нагретого участка катода. Разряд будет ограничен по сечению именно этой областью (*катодным пятном*) с очень высокой плотностью тока — до 10^{11} А/м^2. Теперь причина вылета электронов с катода в отличие от тлеющего разряда заключена не в γ-процессах, а в термоэлектронной эмиссии. Разрядный ток резко возрастает, а разряд превращается в самостоятельный дуговой разряд.

Термоэлектронная эмиссия является одной из возможных причин возникновения дугового разряда. Теория катодного пятна до конца не разработана, а в отношении механизма эмиссии с катода существуют различные точки зрения. Наиболее вероятным механизмом вырывания электронов с катода представляется термоавтоэлектронная эмиссия — сочетание термического возбуждения электронов тела с сильным электрическим полем в катодной области разряда, изменяющим форму потенциального барьера у поверхности катода. При определенных условиях термоавтоэлектронная эмиссия уступает место термоэлектронной эмиссии (при высоких давлениях газа и тугоплавких катодах) или автоэлектронной эмиссии (при наличии диэлектрических пленок на поверхности катода, а также при сильно испаряющихся катодах).

В отличие от тлеющего разряда протяженность участка катодного падения напряжения ограничена средней длиной свободного пробега электрона, а катодное падение примерно равно потенциалу ионизации атомов газа V_i (рис. 11.8). При высокой плотности тока этой разности потенциалов достаточно для поддержания необходимой температуры катодного пятна с помощью ионной бомбардировки. С другой стороны, ее достаточно для того, чтобы электроны, вылетевшие с катода, успели набрать энергию, необходимую для ионизации атомов газа. Протяженность участка катодного падения напряжения столь мала (10^{-8}—10^{-6} м), что даже при небольшом катодном падении напряженность поля достигает величин, способных вызвать автоэлектронную эмиссию.

На участке катодного падения напряжения электроны практически не сталкиваются с атомами газа и движутся по тем же законам, что и в электровакуумном диоде.

За пределами участка катодного падения располагается столб дугового разряда, отличающийся от столба тлеющего разряда более высокой плотностью тока. В зависимости от давления газа столб разряда имеет свои особенности, о которых более подробно будет сказано в § 11.4.

Полное падение напряжения на разряде складывается из катодного падения, разности потенциалов на столбе разряда и анодного падения. Анодное падение напряжения, как и в тлеющем разряде, может быть положительным и отрицательным в зависимости от размеров и формы анода.

Несамостоятельный дуговой разряд. В ионных приборах с накаленным за счет внешнего источника термоэмиссионным катодом возникает несамостоятельный дуговой разряд. Процессы ионизации

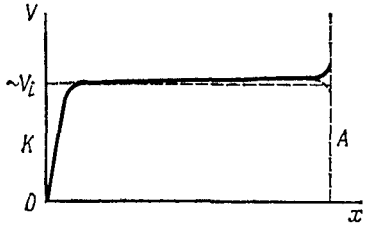


Рис. 11.8

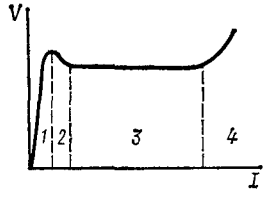


Рис. 11.9

и распределение потенциала в разрядном промежутке сходны с аналогичными процессами в самостоятельном дуговом разряде. На рис. 11.9 изображена вольт-амперная характеристика несамостоятельного дугового разряда.

При низких анодных напряжениях (менее V_i) между катодом и анодом протекает лишь электронный ток, аналогичный току в электровакуумном диоде (с поправкой на упругие столкновения электронов с атомами газа)—участок *1*. При повышении анодного напряжения до величины порядка потенциала ионизации атомов газа V_i начинается образование плазменного столба, как и в самостоятельном разряде, и распределение потенциала становится близким к изображенному на рис. 11.8.

После зажигания несамостоятельного дугового разряда напряжение на разрядной трубке несколько снижается по сравнению с V_i (участок *2*). Возможность протекания разряда при $V < V_i$ связана с повышением вероятности ступенчатой ионизации в газе при достаточно большой плотности тока.

Электронная составляющая тока, на несколько порядков превышающая ионную составляющую, ограничена отрицательным объемным зарядом электронов вблизи катода. Рост тока на участке *3* вольт-амперной характеристики связан с постепенной нейтрализацией поля объемного заряда полем положительных ионов, возрастающим по мере увеличения тока и связанного с ним усиления процесса ионизации. Отрицательный объемный заряд электронов создает минимум потенциала вблизи катода, задерживающий электроны. С ростом тока величина минимума снижается, что обеспечивает управление электронным током без необходимости изменения анодного напряжения, которое вследствие этого остается постоянным. Когда же минимум потенциала у катода исчезает под действием поля положительных ионов, электронный ток с катода стано-

вится равным току эмиссии и дальнейшее увеличение тока невозможно без повышения анодного напряжения для усиления γ-процессов и процессов ионизации (участок *4*). При значительном усилении тока разряда возможен переход к самостоятельному дуговому разряду с появлением падающего участка на вольт-амперной характеристике.

Дуговой разряд в трубке с накаленным катодом может существовать и при очень низких анодных напряжениях, ниже потенциала возбуждения атомов газа. Возможность ионизации газа в таких условиях определяется тем, что за счет объемного заряда положительных ионов вблизи катода образуется максимум потенциала, близкий к потенциалу возбуждения, чем обеспечивается возможность ступенчатой ионизации.

§ 11.4. ПЛАЗМА ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

Основные понятия. Под *плазмой* понимают такое состояние газа, которое характеризуется заметной степенью ионизации и квазинейтральностью.

Степень ионизации $\varkappa$ равна отношению количества ионизированных атомов или молекул к общему числу тяжелых частиц в объеме и в значительной степени определяется температурой газа $T_г$ и давлением p. При малой степени ионизации говорят о слабоионизированной или *низкотемпературной плазме*, в которой средняя энергия частиц много меньше энергии ионизации атомов. Другим крайним случаем является *высокотемпературная* или *горячая плазма* со степенью ионизации, близкой к единице, состоящая только из ионов и электронов.

Плазма газового разряда относится к низкотемпературной плазме. Температура ее обычно не превышает 10^4—10^5 К, а концентрация заряженных частиц не более 10^{21} м$^{-3}$; как правило, такая плазма слабоионизирована. Лишь в сильноточных разрядах, образующихся при электрическом взрыве металлических проволочек, температура плазмы возрастает до 10^5 К при практически полной ионизации.

Дальнейшее рассмотрение касается только низкотемпературной плазмы.

Квазинейтральность означает приблизительное равенство концентрации зарядов противоположного знака, т. е. плазму можно считать в среднем, в достаточно больших объемах, электрически нейтральной. Следует, однако, заметить, что не всякое количество противоположно заряженных частиц образует квазинейтральную плазму. О плазме можно говорить только в том случае, если случайное локальное увеличение концентрации зарядов одного знака создает электрическое поле, приводящее к перераспределению заряженных частиц в пространстве и выравниванию концентрации зарядов противоположных знаков. При малых концентрациях заряженных частиц их взаимное влияние незначительно и можно считать, что они движутся независимо друг от друга. Следовательно, плазма не может быть создана малым числом заряженных частиц. Лишь

при достаточной концентрации ионов и электронов, обеспечивающей появление сильных электрических полей при нарушении равновесия зарядов, ионизированный газ можно считать плазмой.

Расчет показывает, что критерием наличия квазинейтральной плазмы, а не системы отдельных, практически не взаимодействующих частиц является такая концентрация заряженных частиц, при которой размер области, занимаемой газом, много больше некоторого зависящего от концентрации зарядов характерного размера r_D — *дебаевского радиуса*. Внутри же области с размерами порядка r_D напряженность электрического поля слишком мала́, чтобы приводить к выравниванию концентраций зарядов противоположного знака, и здесь в отличие от всего объема плазмы квазинейтральность не соблюдается.

Дебаевский радиус является важнейшим параметром плазмы. Его физический смысл можно понять, рассматривая распределение потенциала V некоторого заряда e_j, внесенного в плазму. Решение уравнения Пуассона приводит к следующему выражению для $V(r)$:

$$V(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e_j}{r}\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right), \qquad (11.52)$$

где r — расстояние от заряда.

Из (11.52) видно, что потенциал в плазме в отличие от потенциала в вакууме, пропорционального $1/r$, экспоненциально спадает с расстоянием, и на расстоянии порядка r_D действие поля заряда, внесенного в плазму, на другие заряды компенсируется за счет перераспределения заряженных частиц в плазме. Таким образом, r_D определяет расстояние, на котором кулоновское поле любого заряда плазмы экранируется окружающими его зарядами противоположного знака. На такое же расстояние проникает в плазму внешнее электростатическое поле, напряженность которого спадает за счет экранирования плазмой по закону $\mathscr{E}(x)=\mathscr{E}_0\exp(-x/r_D)$, где $\mathscr{E}_0$ — напряженность поля у границы плазмы; x — расстояние от границы в глубь плазмы.

Дебаевский радиус, найденный из решения уравнения Пуассона,

$$r_D=\left(\sum_j\frac{e_j^2n_j}{\varepsilon_0kT_j}\right)^{-1/2}. \qquad (11.53)$$

Здесь n_j и T_j — концентрация и температура частиц сорта j с зарядом e_j; k — постоянная Больцмана.

Иногда дебаевский радиус представляют в виде $r_D=(r_{De}^{-2}+r_{Di}^{-2})^{-1/2}$, где $r_{De}=\left(\frac{\varepsilon_0kT_e}{e^2n_e}\right)^{1/2}$ и $r_{Di}=\left(\frac{\varepsilon_0kT_i}{Z^2e^2n_i}\right)^{1/2}$ — дебаевские радиусы электрона и иона (Z — зарядовое число иона). В частном случае плазмы, состоящей из электронов и однозарядных ионов, при $T_e=T_i=T$ и $n_e=n_i=n$ м$^{-3}$ из (11.53) получим

$$r_D=\sqrt{\frac{\varepsilon_0kT}{2e^2n}}\approx 49\sqrt{\frac{T}{n}}. \qquad (11.54)$$

Если линейный размер объема, занимаемого газом, равен L, то минимальная концентрация зарядов одного знака, при которой выполняется условие квазинейтральности плазмы (при $L = r_D$),

$$n_{min} \approx 2{,}4 \cdot 10^9 T/L^2. \qquad (11.55)$$

Если $L = 10^{-2}$ м, $T = 10^4$ К, то $n_{min} \approx 2{,}4 \cdot 10^{11}$ м$^{-3}$, если $L = 10^{-1}$ м, $T = 10^4$ К, то $n_{min} \approx 2{,}4 \cdot 10^9$ м$^{-3}$.

В газоразрядной плазме радиус r_D, как правило, не превышает 10^{-4} м, так что условие $L \gg r_D$ практически всегда выполняется.

В общем случае плазму следует рассматривать как смесь различных газов — электронного, ионного, фотонного, а также газа нейтральных атомов и молекул, причем для характеристики энергетического состояния каждого газа вводят понятия электронной T_e, ионной T_i, фотонной $T_ф$ температур и температуры газа $T_г$, несмотря на то, что точный вид функции распределения частиц по энергиям не всегда может быть определен.

Если плазма находится в состоянии термодинамического равновесия, то $T_e = T_i = T_ф = T_г = T$ и $\operatorname{grad} T = 0$, т. е. $T(x, y, z) = \text{const}$. При этом плазма называется *изотермической*. В реальных условиях, когда плазма подвергается воздействию окружающей среды, температура становится функцией координаты, однако если при этом в каждой точке пространства температуры отдельных компонент плазмы равны друг другу, говорят о почти изотермической (*квазиизотермической*) плазме. В газовом разряде, однако, чаще приходится встречаться с *неизотермической* плазмой, у которой температуры отдельных компонент в каждой точке заметно различаются главным образом за счет того, что энергия внешнего источника сообщается одной из компонент, в первую очередь электронам, а те не успевают в процессе столкновений передать ее ионам и атомам газа.

Параметры плазмы существенно зависят от давления газа, поэтому создание единой теории плазмы затруднительно. Приходится рассматривать раздельно процессы в плазменном столбе газового разряда при низких и высоких давлениях.

Плазма низкого давления. Столб низкого давления (менее 10^3 Па) представляет собой сильно неравновесную, неизотермическую плазму.

Свечение столба однородно, однако при некоторых условиях (в определенном диапазоне токов и давлений, зависящем от типа газа) однородность столба вдоль оси трубки нарушается, а напряженность поля, концентрация зарядов, электронная температура и интенсивность свечения становятся периодическими функциями продольной координаты. В этом случае разряд называют *слоистым*, а светлые слои, чередующиеся с темными областями столба разряда — *стратами*. Страты либо неподвижны, либо быстро движутся со скоростью порядка скорости звука, чаще всего от анода к катоду, причем из-за большой скорости их движения столб кажется однородным и выделить страты можно лишь специальными, например стробоскопическими, методами. Страты движутся тем быстрее, чем ниже давление газа. Пространственный период — расстояние между

центрами соседних страт — составляет несколько диаметров трубки. Наиболее характерно появление страт для инертных газов.

Страты представляют собой движущиеся области ускоренной ионизации, связанной с волнами электрического поля. Образование страт обусловлено, по-видимому, ступенчатой ионизацией метастабильных атомов газа.

При не очень низких давлениях газа средняя длина свободного пробега частиц много меньше размеров пространства, занимаемого плазмой, и они испытывают на своем пути многочисленные столкновения. В то же время в отличие от диапазона высоких давлений можно пренебречь объемной рекомбинацией и учитывать лишь рекомбинацию зарядов на стенках.

Ускоренные в катодной части разряда электроны расходуют свою энергию на ионизацию и возбуждение атомов газа и, следовательно, поступают в столб разряда с малыми кинетическими энергиями. Столб разряда обладает высокой проводимостью и на нем нет значительных перепадов потенциала, поэтому в плазме преобладает хаотическое движение зарядов. Однако уход зарядов на стенки сосуда с их последующей рекомбинацией приводит к образованию в плазме объемных зарядов, а значит, продольных и радиальных полей, вызывающих появление направленной составляющей скорости заряженных частиц и соответственно увеличение скорости ионизации, необходимое для компенсации убыли зарядов. Вдоль столба разряда автоматически устанавливается некоторая небольшая продольная напряженность электрического поля $\mathscr{E}_l$, которая в соответствии с законом подобия разрядов обратно пропорциональна радиусу трубки. Значение $\mathscr{E}_l$ практически постоянно вдоль столба разряда, поэтому, умножая его на длину столба, можно вычислить падение напряжения, которое в сумме с катодным и анодным падениями определяет общее падение напряжения на разрядной трубке.

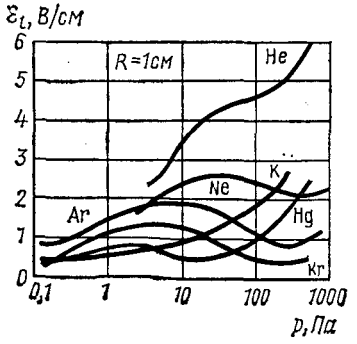


Рис. 11.10

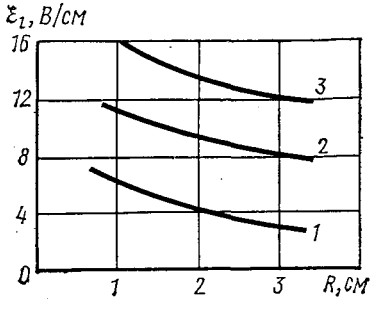


Рис. 11.11

Зависимость $\mathscr{E}_l$ от давления p для ряда веществ представлена на рис. 11.10. Увеличение $\mathscr{E}_l$ при низких давлениях связано с потерями энергии электронов на возбуждение атомов, а при высоких давлениях (сотни паскалей) — с уменьшением длины свободного про-

бега электрона и, следовательно, вероятности ионизации газа (теперь для ионизации требуются бо́льшие значения $\mathscr{E}_i$).

Как и следовало ожидать, $\mathscr{E}_i$ уменьшается с увеличением радиуса трубы R, так как при этом снижаются потери заряженных частиц на стенках и увеличивается их время жизни, т. е. для поддержания стационарного состояния требуется меньшая скорость ионизации. График зависимости $\mathscr{E}_i(R)$ приведен на рис. 11.11 для разрядах в парах ртути. Кривые *1*, *2* и *3* соответствуют давлениям 300, 1000 и 1600 Па.

Концентрацию заряженных частиц вдоль столба разряда можно считать постоянной, если не рассматривать границы со стороны катода и анода. Радиальное же распределение концентрации, а следовательно, и проводимости существенно неоднородно. Решая уравнение амбиполярной диффузии [см. формулу (11.84)] для столба разряда в цилиндрической трубе радиусом R, можно получить выражение для радиального распределения концентрации электронов:

$$n_e(r) = n_{e0} J_0(2{,}4r/R), \tag{11.56}$$

где n_{e0}—концентрация электронов на оси разряда; J_0—функция Бесселя нулевого порядка, график которой приведен на рис. 11.12.

Интегрирование выражения (11.56) позволяет связать среднюю по сечению концентрацию электронов $n_{e\,\text{ср}}$ с концентрацией электронов на оси:

$$n_{e0} = 2{,}3 n_{e\,\text{ср}}. \tag{11.57}$$

Учитывая, что анодный ток I определяется в основном электронной составляющей, можно написать

$$I \approx \pi R^2 e \mu_e \mathscr{E}_i n_{e\,\text{ср}} = \frac{\pi R^2}{2{,}3} e \mu_e \mathscr{E}_i n_{e0}, \tag{11.58}$$

где μ_e—подвижность электронов.

Наряду с радиальной неоднородностью концентрации электронов в разряде наблюдается заметная зависимость от радиуса темпера-

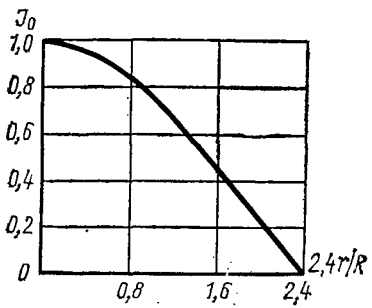


Рис. 11.12

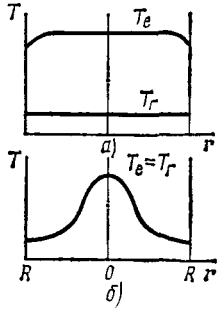


Рис. 11.13

туры электронного газа; эта зависимость становится все более резкой по мере увеличения давления: рис. 11.13, *а* соответствует низкому, рис. 11.13, *б*—высокому давлению. Плазма низкого давления неизотермична, и температура отдельных ее компонент существенно

различна. Разгоняясь в поле $\mathscr{E}_l$, носители заряда в плазме — электроны — тратят лишь незначительную часть своей энергии на увеличение скорости тяжелых частиц газа в процессе упругих столкновений, что обусловлено большой разницей в массе сталкивающихся частиц. Поэтому температура электронного газа, достигающая десятков тысяч градусов (kT_e порядка нескольких электрон-вольт), много выше температуры газа и ионной температуры, измеряемых лишь несколькими тысячами градусов (kT_i порядка десятых долей электрон-вольта). Электронная температура поддерживается за счет поля $\mathscr{E}_l$ на уровне, обеспечивающем частичную ионизацию газа, которая восполняет убыль заряженных частиц в процессе амбиполярной диффузии. Поэтому, решая совместно уравнение, определяющее количество актов ионизации газа электронами, и уравнение амбиполярной диффузии, получим выражение, позволяющее определить T_e. Расчет приводит к трансцендентному уравнению вида

$$\left(\frac{eV_i}{kT_e}\right)^{-1/2} \exp\left(\frac{eV_i}{kT_e}\right) = 1{,}16 \cdot 10^5 (SpR)^2, \tag{11.59}$$

где S — коэффициент, зависящий от рода газа.

Из (11.59) видно, что зависимость T_e/V_i от SpR является универсальной для любого газа. Увеличение pR приводит к уменьшению потерь заряженных частиц, а следовательно, к снижению $\mathscr{E}_l$. Поэтому с ростом радиуса трубки и давления уменьшаются энергия электронов и электронная температура T_e.

Зная электронную и ионную температуры, можно вычислить плотности хаотического электронного и ионного токов в плазме (количества зарядов, проходящих через единичную площадь в единицу времени):

$$\left.\begin{aligned} j_e &= 2{,}48 \cdot 10^{-16} n_e \sqrt{T_e}, \\ j_i &= 4{,}96 \cdot 10^{-16} n_i \sqrt{\frac{m_e}{M_i}} T_i. \end{aligned}\right\} \tag{11.60}$$

Здесь n_e и n_i — концентрации электронов и положительных ионов.

В процессе амбиполярной диффузии электроны, обладающие большей, чем ионы, подвижностью, заряжают стенку разрядной трубки, создавая поле, тормозящее электроны и ускоряющее положительные ионы. Скачок потенциала у поверхности стенки

$$\Delta V_s = \frac{kT_e}{e} \ln \frac{j_e}{j_i} \tag{11.61}$$

происходит в слое толщиной

$$\delta = 2{,}33^{1/2} \cdot 10^{-3} \left(\frac{m_e}{M_i}\right)^{1/4} \frac{(\Delta V_s)^{3/4}}{j_i^{1/2}}, \tag{11.62}$$

которая несколько превышает r_D. В ртутном разряде потенциал стенки ниже потенциала плазмы на $\Delta V_s = 5 \div 10$ В.

Энергия, приобретенная электронами в поле разряда, расходуется на упругие и неупругие столкновения с атомами газа. Доля энергии, расходуемой на те или иные виды столкновений при различных давлениях и токах разряда, может быть оценена по диаграммам баланса энергий в столбе ртутного разряда, построенным Б. Н. Клярфельдом (рис. 11.14, *а* соответствует плотностям тока в несколько ампер на сантиметр квадратный, рис. 11.14, *б* — несколько миллиампер на сантиметр квадратный). По оси ординат

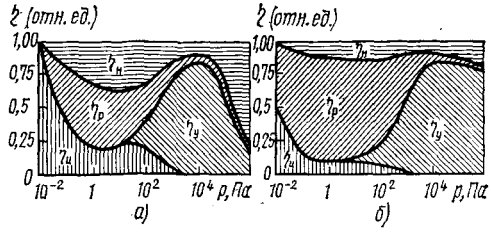


Рис. 11.14

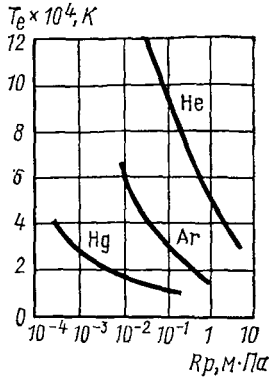


Рис. 11.15

отложены в относительных единицах все виды потерь в столбе разряда: на нагрев газа за счет упругих столкновений электронов с атомами $\eta_у$, ионизацию газа $\eta_и$, возбуждение резонансного $\eta_р$ и нерезонансного $\eta_н$ излучений в газе. Из диаграмм видно, что при очень низких давлениях значительная часть энергии электронов расходуется на ионизацию атомов газа. При очень низких давлениях проявляются и другие особенности плазмы. Длина свободного пробега электронов и ионов может оказаться больше радиуса разрядной трубки. Расчет электронной температуры и продольной составляющей напряженности электрического поля приводит в этом случае к следующим выражениям:

$$\left.\begin{aligned} T_e &= eV_i\left[k\ln\left(\frac{4Rk_и pV_i}{s_0\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{M_i}{m_e}}\right)\right]^{-1}, \\ \mathscr{E}_l &= 2\left\{\frac{s_0kT_e\left[V_i+\left(2{,}7+\ln\sqrt{\frac{M_i}{2m_e}}\right)\frac{kT_e}{e}\right]}{0{,}815e\Lambda_eR\sqrt{\pi}}\right\}^{1/2}, \end{aligned}\right\} \qquad (11.63)$$

где $k_и$ — константа, зависящая от вида газа; $s_0 = 0{,}7722$.

На рис. 11.15 показана зависимость электронной температуры T_e от Rp для различных веществ при очень низких давлениях.

Плазма высокого давления. Как видно из рис. 11.14, с ростом давления заметно повышается роль упругих столкновений и, следовательно, температура газа. Одновременно уменьшается длина свободного пробега электронов, увеличивается частота столкновений и улучшается обмен энергиями между электронами и тяжелыми частицами газа. Поэтому с ростом давления значения T_e и $T_г$ сближаются (рис. 11.13 и 11.16), причем характер этого сближения

зависит от типа газа. В ртути обе температуры примерно сравниваются при давлениях порядка 10^4 Па, тогда как в воздухе это происходит при $p > 8 \cdot 10^4$ Па. Можно считать, что плазма всех газов (за исключением инертных газов при малых токах) квазиизотермична при давлении, превышающем атмосферное, и в ней одинаковы температуры всех компонент.

Увеличение давления газа свыше $10^2 - 10^3$ Па вызывает также *контракцию (шнурование)* столба разряда, который стягивается к оси трубки — в область более высоких температуры и проводимости.

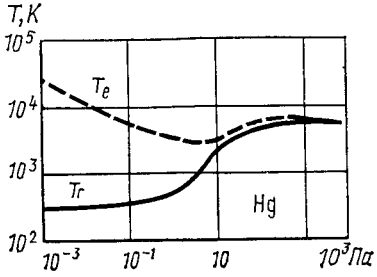


Рис. 11.16

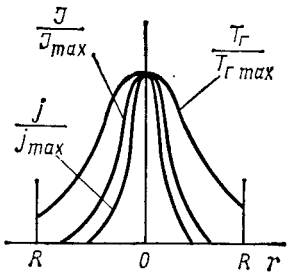


Рис. 11.17

В контрагированном столбе разряда спад $n_e(r)$ значительно более резкий, чем по бесселевой функции (11.56). Такая зависимость $n_e(r)$ может появиться, если, во-первых, частота образования заряженных частиц (частота ионизации) ν_i начинает резко убывать от оси к стенкам и, во-вторых, если объемная рекомбинация преобладает над диффузией частиц к стенкам трубки и электроны не уходят далеко от места их появления. Оба эти фактора становятся существенными при повышении тока разряда, сопровождающемся заметным разогревом газа.

Перепад температуры от оси к стенкам трубки вызывает уменьшение концентрации газа N_0 вдоль оси, а следовательно, увеличение там отношения $\mathscr{E}_i/N_0$ и экспоненциальный рост ν_i. Зависимость частоты ионизации от температуры газа может быть описана формулой

$$\nu_i = \varphi(T_г)\, e^{-B/T_г}, \qquad (11.64)$$

где $\varphi(T_г)$ — функция, слабо изменяющаяся с температурой; $B/T_г$ — показатель экспоненты, значительно превышающий единицу.

Поэтому даже слабая неоднородность $T_г$ приводит к существенной неоднородности концентрации электронов и плотности тока по радиусу и в конечном итоге к росту неоднородности температуры, поскольку в условиях преобладания объемной рекомбинации выделение тепла в каждом микрообъеме плазмы пропорционально локальной плотности тока. В свою очередь усиление радиальной неоднородности температуры обусловливает дальнейшую контракцию разряда. При большой плотности тока начинает играть существенную роль также ступенчатая ионизация, эффективность которой

пропорциональна n_e^2, что способствует усилению неоднородности $n_e(r)$.

Чем сильнее охлаждается извне столб разряда, тем ниже проводимость его внешних слоев. Ток разряда протекает при этом по более узкому каналу, и температура плазмы у оси повышается.

На рис. 11.17 показано распределение температуры $T_г$, плотности тока j и интенсивности излучения J по радиусу дуги в парах ртути при $p \approx 1$ат (1ат$\sim 10^5$ Па). На область, где температура изменяется от $T_{г\,max}$ до $\frac{2}{3}T_{г\,max}$, приходится 99,4% всего тока и 99,9% всего излучения разряда.

Значительное повышение температуры газа (до 10^4 К) выдвигает на первый план термическую ионизацию. Можно показать, что сте-

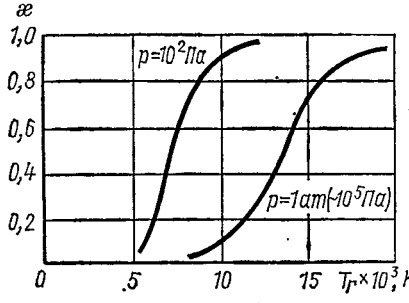


Рис. 11.18

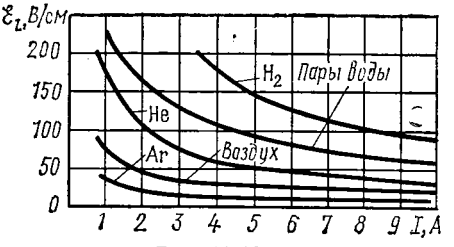


Рис. 11.19

пень термической ионизации газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия и не взаимодействующего с окружающей средой, определяется лишь родом газа, температурой и давлением. В плазме высокого давления уход зарядов на стенки затруднен и преобладает объемная рекомбинация электронов и ионов. Поэтому при расчете степени термической ионизации с достаточным приближением можно считать плазму не взаимодействующей с окружающей средой. Это приводит к *уравнению Саха*

$$\frac{\varkappa^2}{1-\varkappa^2}p = AT_г^{5/2}e^{-\frac{eV_i}{kT_г}}, \qquad (11.65)$$

где A — константа (порядка 10^{-2}).

Зависимость степени ионизации ртути от температуры при различных давлениях представлена на рис. 11.18. Степень ионизации газа увеличивается с повышением $T_г$ и уменьшением p. Повышение степени ионизации при уменьшении давления в значительной мере обусловлено снижением скорости объемной рекомбинации в газе, более быстрым, чем снижение скорости термической ионизации.

Увеличение тока разряда приводит к уменьшению продольной составляющей напряженности поля $\mathscr{E}_l$, поскольку повышается вероятность ступенчатой ионизации атомов газа, требующей меньших энергий электронов (рис. 11.19, $p \approx 10^5$ Па).

Излучение плазмы. Анализ диаграмм баланса энергии в столбе газового разряда (см. рис. 11.14) показывает, что значительная доля мощности внешнего источника питания расходуется на излучение ионизированного газа в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях длин волн. Результаты измерений указывают на наличие как сплошного, так и линейчатого спектра, связанного с различными механизмами испускания квантов. Перечислим важнейшие механизмы излучения:

1. *Спонтанное излучение* возбужденных атомов, молекул или ионов, возвращающихся в нормальное, невозбужденное состояние с испусканием квантов определенной энергии и частоты, соответствующих переходу электрона между двумя энергетическими уровнями. Поэтому спектр излучения состоит из отдельных линий, а при испускании квантов молекулами — из серий линий (полос), так как на линии, связанные с межуровневыми переходами электронов, накладываются линии, обусловленные квантованным изменением энергии колебательного и вращательного движений атомов в молекуле.

Интенсивность излучения зависит от химического состава газа и температуры T_e и увеличивается при появлении в плазме атомов тяжелых элементов. С ростом T_e электроны в атомах могут возбуждаться на все более высокие энергетические уровни, поэтому спектр излучения смещается в ультрафиолетовую область.

2. *Рекомбинационное излучение*, вызванное захватом свободного электрона на один из энергетических уровней положительного иона. Спектр излучения сплошной, однако если электрон захвачен на возбужденный уровень, он может в дальнейшем перейти на основной уровень с излучением, так что в спектре рекомбинационного излучения возможно наложение непрерывного и линейчатого спектров. Интенсивность излучения прямо пропорциональна произведению концентраций электронов и ионов и обратно пропорциональна корню из электронной температуры, так как с уменьшением относительной скорости электронов и ионов увеличивается вероятность рекомбинации.

3. *Тормозное излучение* свободных электронов, вызванное резким изменением скорости электрона в электрическом поле иона или атома. Изменение энергии, переходящее в энергию кванта, колеблется от значений кинетической энергии свободного электрона до нуля, поэтому спектр тормозного излучения сплошной. Основная масса испускаемых квантов имеет энергию порядка kT_e, что соответствует видимой и инфракрасной областям спектра. Интенсивность излучения при высокой степени ионизации газа пропорциональна произведению концентраций электронов и ионов, а также корню из электронной температуры.

4. *Бетатронное излучение* плазмы, помещенной в постоянное магнитное поле. Электроны в плазме при наличии магнитного поля движутся в плоскости, перпендикулярной вектору $\overline{\mathcal{H}}$, по замкнутым траекториям, что согласно законам электродинамики вызывает

излучение, пропорциональное энергии электрона и квадрату напряженности поля. Спектр излучения линейчатый и содержит частоты, кратные ларморовой частоте ω_L. Бетатронное излучение сильно поглощается плазмой, и лишь небольшая его часть выводится наружу.

По спектральному составу излучение плазмы подразделяют также на *резонансное* и *нерезонансное*. К резонансному относят излучение, обусловленное переходами электронов с низших возбужденных уровней на основной, невозбужденный уровень. Его частоты совпадают с частотами излучения, поглощаемого атомом в основном состоянии. Остальные линии спектра относят к нерезонансному излучению. Соотношение между этими двумя видами излучений при различных давлениях можно определить по диаграммам баланса энергий (см. рис. 11.14). При больших плотностях тока и высоком давлении бóльшая часть мощности разряда расходуется на нерезонансное излучение, что и используется при создании мощных ртутных ламп сверхвысокого давления.

Оптимальные условия для резонансного излучения появляются при низких давлениях (порядка 0,1—10 Па).

Колебания в плазме. Из-за наличия дальнодействующих сил электростатического взаимодействия между заряженными частицами плазма ведет себя как система связанных осцилляторов, и в ней могут распространяться волны различных типов.

Плазма состоит из двух сортов заряженных частиц с резко различающимися массами, поэтому в ней возникают две ветви колебаний—высокочастотная и низкочастотная, что в какой-то степени аналогично оптической и акустической ветвям в кристаллической решетке. Обе ветви соответствуют продольным колебаниям, для которых направление распространения (волновой вектор $\mathbf{k}$) совпадает с направлением, в котором колеблется вектор напряженности электрического поля $\overline{\mathcal{E}}$. Частоты колебаний зависят от длины волны, т. е. подчиняются определенным дисперсионным соотношениям.

Простейшим высокочастотным типом продольных колебаний в плазме являются *ленгмюровские электронные колебания* с частотой

$$\omega_p = \left(\frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e}\right)^{1/2}, \qquad (11.66)$$

называемой *плазменной частотой*. Вывод этого выражения аналогичен выводу формулы для частоты плазмонов (см. § 8.4). Частота ω_p для газового разряда соответствует дециметровому и сантиметровому диапазонам длин волн. В реальных условиях в плазме, особенно в магнитном поле, возникает много различных типов колебаний, однако обычно плазменными колебаниями называют простейший тип колебаний с частотой, близкой к ω_p. Плазменные колебания представляют собой колебания электронов плазмы относительно ионов, которые на фоне быстро движущихся электронов можно приближенно считать неподвижными. Дисперсионное соотношение для частот колебаний электронов в однородной изотропной

плазме записывается в виде

$$\omega = \omega_p (1 + 3k^2 r_{De}^2)^{1/2}, \qquad (11.67)$$

где k — волновое число; r_{De} — дебаевский радиус электрона.

Низкочастотные колебания соответствуют колебаниям ионов на фоне невозмущенной плотности электронного заряда. Электроны успевают быстро перераспределиться за время медленных ионных колебаний и создают постоянный отрицательный объемный заряд. Дисперсионное соотношение для частот колебаний ионов имеет вид

$$\omega = \omega_{pi} \left\{ \left[1 + 3k^2 r_{Di}^2 \left(1 + \frac{1}{k^2 r_{De}^2} \right) \right] \left(1 + \frac{1}{k^2 r_{De}^2} \right)^{-1} \right\}^{1/2}, \qquad (11.68)$$

где $\omega_{pi} = \left(\frac{Zm_e}{M_i} \right)^{1/2} \omega_p$ — ионная плазменная частота (Z и M_i — зарядовое число и масса иона); r_{Di} — дебаевский радиус иона, равный отношению скорости теплового движения ионов к ионной плазменной частоте.

Как видно из дисперсионной характеристики, низкочастотная ветвь колебаний может быть разделена на две области. При $k^2 \ll r_{De}^{-2}$ частота ионных колебаний меньше ω_{pi} и $\omega \sim k$. Низкочастотные волны, соответствующие этим колебаниям, аналогичны звуковым волнам в нейтральном газе и были названы *ионным звуком*. Ионно-звуковые волны распространяются в плазме лишь при $T_e \gg T_i$, в противном случае они сильно затухают. С ростом k ионно-звуковые колебания переходят (при $r_{De}^{-2} \ll k^2 \ll r_{Di}^{-2}$) в продольные колебания ионов на частоте ω_{pi} — ионные плазменные колебания.

В плазме могут распространяться также поперечные электромагнитные волны с частотой, превышающей плазменную частоту. Подробнее об условиях их распространения будет сказано в рубрике «Диагностика плазмы».

Наиболее простым способом возбуждения волн в плазме является простреливание ее потоком быстрых электронов. Система плазма — пучок неустойчива, в ней могут нарастать колебания за счет энергии, передаваемой плазме пучком, причем этот обмен может быть весьма эффективным в силу объемного характера взаимодействия.

На принципе взаимодействия электронных пучков с волнами, распространяющимися в плазме, возможно создание мощных усилителей и генераторов СВЧ-колебаний, параметрами которых можно управлять, изменяя электрическим способом свойства плазмы.

Говоря о плазменных колебаниях, следует еще раз вернуться к вопросу о квазинейтральности плазмы. Для того чтобы газ был квазинейтральным, суммарный заряд частиц газа $\sum_j e_j n_j$ должен быть равен нулю за достаточно большие промежутки времени и на достаточно больших расстояниях. Интервалы времени и размеры областей, в пределах которых взаимная компенсация зарядов может нарушаться, называются временны́м и пространственным масштабами разделения зарядов.

Поскольку электроны в плазме колеблются с частотой ω_p, естественно считать, что за время $t \gg 1/\omega_p$ электроны совершают большое число колебаний относительно положения равновесия, и в целом плазма, если рассматривать ее в течение времени $t \gg \tau = 1/\omega_p$, ведет себя как квазинейтральная система. За временной масштаб разделения зарядов в плазме можно принять период плазменных колебаний.

Минимальный размер области, в пределах которой плазму можно считать квазинейтральной, определяется расстоянием, на которое сместится локальное увеличение концентрации заряженных частиц за время τ. Это расстояние, которое находят умножением τ на скорость теплового движения частиц, по порядку величины равно r_D, т. е. за пространственный масштаб разделения зарядов в плазме следует принять расстояние порядка дебаевского радиуса и считать, что в масштабах, бо́льших r_D, соблюдается квазинейтральность.

Диэлектрическая проницаемость и комплексная проводимость плазмы. Движение электронов в плазме помимо внешнего поля определяется актами столкновения с частицами газа. Если не учитывать распределения электронов по скоростям и считать их скорости одинаковыми (теория «среднего электрона»), то уравнение движения электрона в переменном электрическом поле $\bar{\mathcal{E}} = \bar{\mathcal{E}}_m e^{-i\omega t}$ можно записать в виде

$$m_e \frac{d\mathbf{v}}{dt} + m_e \nu_m \mathbf{v} = -e\bar{\mathcal{E}}_m e^{-i\omega t}, \tag{11.69}$$

где ν_m—средняя (эффективная) частота столкновений электронов с частицами газа; $\nu_m \mathbf{v}$—изменение скорости за счет сопротивления движению электрона со стороны газовой среды.

Как правило, упругие столкновения значительно более часты, чем неупругие, и за ν_m можно принять частоту упругих столкновений с передачей импульса электронов тяжелым частицам газа, вычисляемую с учетом транспортного сечения (см. § 11.1). Уравнение (11.69) предполагает, что длина свободного пробега электронов много меньше протяженности объема, занимаемого плазмой. Решение этого уравнения, если ограничиться членами, учитывающими периодическое движение, имеет вид

$$\mathbf{v} = -\mu_e \bar{\mathcal{E}}_m e^{-i\omega t}, \tag{11.70}$$

где $\mu_e = \dfrac{e}{m_e(\nu_m - i\omega)}$ — подвижность электрона.

Подвижность электрона—комплексная величина, что свидетельствует о наличии активной и реактивной составляющих проводимости плазмы в переменном электрическом поле. Если выразить μ_e соотношением $\mu_e = \mu_e' + i\mu_e''$, где

$$\begin{aligned} \mu_e' &= \frac{e\nu_m}{m_e(\nu_m^2 + \omega^2)}, \\ \mu_e'' &= \frac{e\omega}{m_e(\nu_m^2 + \omega^2)}, \end{aligned} \tag{11.71}$$

то активная и реактивная составляющие проводимости $\sigma = \sigma' + i\sigma''$ определятся из закона Ома:

$$\mathbf{j} = \sigma\bar{\mathcal{E}} = \sigma'\bar{\mathcal{E}} + i\sigma''\bar{\mathcal{E}} = \mathbf{j}_a + i\mathbf{j}_r = -en_e\mathbf{v} = en_e\mu_e'\bar{\mathcal{E}} + ien_e\mu_e''\bar{\mathcal{E}}. \quad (11.72)$$

Здесь $\mathbf{j}_a$, μ_e', σ' — активные составляющие плотности тока, подвижности электронов и проводимости плазмы; $\mathbf{j}_r$, μ_e'', σ'' — их реактивные составляющие.

Отсюда следует, что

$$\sigma' = en_e\mu_e' = \frac{e^2 n_e \nu_m}{m_e(\nu_m^2 + \omega^2)},$$
$$\sigma'' = en_e\mu_e'' = \frac{e^2 n_e \omega}{m_e(\nu_m^2 + \omega^2)}. \quad (11.73)$$

Таким образом, ток через плазму в переменном поле имеет активную и реактивную составляющие, тангенс угла сдвига между которыми $\operatorname{tg}\varphi = \sigma''/\sigma' = \omega/\nu_m$. При $\omega \gg \nu_m$, т. е. при высоких частотах поля и низких давлениях (бесстолкновительная плазма), $\sigma' \ll \sigma''$ и ток через плазму содержит только реактивную составляющую. Увеличение частоты столкновений приводит к появлению активной составляющей тока и джоулевых потерь. При $\omega \ll \nu_m$, т. е. при низких частотах поля и высоких давлениях, через плазму протекает чисто активный ток. Если дополнительно приложено магнитное поле, плазма становится анизотропной и векторы $\mathbf{j}$ и $\bar{\mathcal{E}}$ оказываются связанными комплексным тензором проводимости.

Разряд может быть охарактеризован вместо комплексной проводимости комплексной относительной диэлектрической проницаемостью плазмы $\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r''$, где

$$\varepsilon_r' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\nu_m^2 + \omega^2},$$
$$\varepsilon_r'' = \frac{\omega_p^2 \nu_m}{\omega(\nu_m^2 + \omega^2)} \quad (11.74)$$

(ω_p — плазменная частота).

Выражения (11.73) и (11.74) получены в предположении теории «среднего электрона», не учитывающей реального распределения электронов по скоростям. В общем случае эффективная частота столкновений ν_m есть сумма частот столкновений электрона с различными типами частиц: $\nu_m = \sum_l \nu_{ml}$ [см. формулу (11.15)], причем частоту столкновений с частицами каждого сорта определяют усреднением по скоростям с учетом функции распределения $f_0(v)$:

$$\nu_{ml} = \langle \sigma_{ml}(v)\, v \rangle N_{0l}. \quad (11.75)$$

При $\nu_m \ll \omega$

$$\nu_{ml} = -\frac{4\pi}{3}\int_0^\infty \sigma_{ml}(v)\, v^4 N_{0l} \frac{\partial f_0}{\partial v}\, dv. \quad (11.76)$$

При максвелловском распределении

$$\nu_{ml} = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_e}{2kT_e}\right)^{5/2} N_{0l} \int_0^\infty \sigma_{ml}(v)\, v^5 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_e}\right) dv. \quad (11.77)$$

Значения ν_{ml} при столкновениях электронов с атомами различных газов и давлениях $10^2 - 10^5$ Па лежат в диапазоне сверхвысоких частот ($10^{10} - 10^{12}$ с$^{-1}$).

В формулах для σ и ε часто используют среднее время τ_m передачи импульса от электрона другим частицам газа, за которое принимают средний интервал времени между двумя столкновениями:

$$\tau_m = \frac{1}{\nu_m} = \left(\sum_l \langle \sigma_{ml} v \rangle N_{0l}\right)^{-1}. \quad (11.78)$$

Процессы переноса. Коэффициенты, определяющие процессы переноса в плазме, могут быть в принципе получены на основе решения кинетического уравнения Больцмана с учетом наличия внешних полей и градиентов температуры и концентрации частиц, нарушающих симметрию функции распределения. Не приводя здесь этого решения, рассмотрим кратко некоторые соотношения, связанные с процессами переноса.

Электропроводность плазмы обусловлена движением электронов и ионов, но поскольку подвижность ионов много меньше подвижности электронов, можно пренебречь их движением и ограничиться лишь электронной электропроводностью. Влияние тяжелых частиц плазмы, в том числе нейтральных, на электропроводность проявляется через частоту столкновений электронов ν_m.

При $\omega \ll \nu_m$, т. е. при низких частотах электрического поля или высоких давлениях, можно считать, что в промежутке между двумя столкновениями поле практически не изменяется. При этом через плазму протекает чисто активный ток с плотностью $\mathbf{j} = \sigma\overline{\mathscr{E}}$, где проводимость σ равна проводимости в постоянном поле. Приняв в выражении (11.73) $\omega = 0$, получим

$$\sigma = \frac{e^2 n_e}{m_e \nu_m} = \frac{e^2 n_e \tau_m}{m_e}, \quad (11.79)$$

где τ_m вычисляется по формуле (11.78). Подвижность электронов в постоянном поле $\mu_e = \frac{e}{m_e \nu_m}$, дрейфовая скорость $\nu_{др} = -\frac{e}{m_e \nu_m}\overline{\mathscr{E}}$. Все эти соотношения соответствуют усредненному значению подвижности, так как реально ν_m, а следовательно, и μ_e зависят от напряженности внешнего поля $\mathscr{E}$.

Градиенты концентрации частиц в плазме создают *дуффузионные потоки*, которые для частиц сорта k определяются выражением

$$\mathbf{G}_k = -D_k \operatorname{grad} n_k. \quad (11.80)$$

Здесь G_k — число частиц сорта k, проходящих через единицу площади в единицу времени.

Коэффициент диффузии связан с длиной свободного пробега и скоростью частиц сорта k соотношением

$$D_{\mathrm{k}}=\frac{\langle\Lambda_{\mathrm{k}}v_{\mathrm{k}}\rangle}{3}, \tag{11.81}$$

где усреднение проводят с учетом функции распределения. Этой формулой, взятой из кинетической теории газов, с хорошим приближением можно пользоваться для заряженных частиц плазмы — электронов и ионов.

Коэффициенты диффузии электронов D_l и ионов D_i связаны с подвижностью соотношениями Эйнштейна:

$$\left.\begin{aligned} D_e/\mu_e&=kT_e/e,\\ D_i/\mu_i&=kT_i/e. \end{aligned}\right\} \tag{11.82}$$

Так как $\mu_e\gg\mu_i$ и $T_e\geqslant T_i$, то $D_e\gg D_l$.

Диффузия зарядов происходит, как правило, при наличии еще и электрического поля, в этом случае токи в плазме представляют собой сумму полевых (под действием электрического поля) и диффузионных токов:

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{j}_e&=en_e\mu_e\overline{\mathscr{E}}+eD_e\operatorname{grad}n_e,\\ \mathbf{j}_i&=en_i\mu_i\overline{\mathscr{E}}-eD_i\operatorname{grad}n_i,\\ \mathbf{j}&=\mathbf{j}_e+\mathbf{j}_i. \end{aligned}\right\} \tag{11.83}$$

Скорость диффузии электронов выше скорости диффузии положительных ионов, поэтому они быстрее удаляются от центра разрядного промежутка к стенкам сосуда, оставляя в центре избыток положительного заряда. Накопление отрицательного заряда вблизи стенок сосуда в свою очередь вызывает увеличение скорости диффузии к стенкам положительных ионов и уменьшение скорости диффузии электронов, и в состоянии равновесия при неизменной во времени интенсивности ионизации в объеме газа скорости диффузии электронов и ионов по направлению к стенкам сосуда выравниваются. Взаимосвязанная диффузия зарядов противоположного знака к стенкам сосуда с их последующей рекомбинацией у стенок называется *амбиполярной диффузией*. При этом токи электронов и ионов становятся равными по величине, и если приближенно считать $n_e\approx n_i=n$, то, записав $\mathbf{j}_e+\mathbf{j}_i=0$, из (11.83) получим

$$\mathbf{j}_e=-\mathbf{j}_i=eD_{\mathrm{a}}\operatorname{grad}n, \tag{11.84}$$

где D_{a} — коэффициент амбиполярной диффузии:

$$D_{\mathrm{a}}=\frac{D_e\mu_i+D_i\mu_e}{\mu_i+\mu_e}\approx\frac{k}{e}\mu_i(T_e+T_i). \tag{11.85}$$

В изотермической плазме $T_e\approx T_i$ и $D_{\mathrm{a}}\approx 2D_i$.

С появлением градиентов температуры частиц сорта k в плазме возникают *потоки тепла*:

$$\mathbf{q}_{\mathrm{k}}=-K_{\mathrm{k}}\operatorname{grad}T_{\mathrm{k}}. \tag{11.86}$$

Здесь предполагается, что на длине свободного пробега частиц нет заметного перепада температуры.

Коэффициент теплопроводности $K_к$ связан с плотностью, удельной теплоемкостью при постоянном объеме и коэффициентом диффузии соотношением

$$K_к \approx \rho_к c_V D_к. \tag{11.87}$$

Теплопроводность плазмы определяется главным образом движением электронов, имеющих более высокие по отношению к другим частицам тепловые скорости. С повышением температуры коэффициент теплопроводности быстро возрастает. В полностью ионизированной плазме он пропорционален $T^{5/2}$ за счет увеличения длины свободного пробега частиц.

Если при высоких температурах в плазме происходит термическая ионизация газа, то градиент температуры приводит к появлению градиента концентрации электронов и ионов, которые затем диффундируют в область меньших температур и рекомбинируют там с выделением в виде тепла энергии eV_i (на пару частиц). При этом коэффициент теплопроводности увеличивается на $D_а \frac{\partial n_e}{\partial T} eV_i$, где $D_а$— коэффициент амбиполярной диффузии.

При помещении плазмы во внешнее магнитное поле характер движения заряженных частиц изменяется, что оказывает существенное влияние на процессы переноса. В магнитном поле $\mathbf{B}_0$ частицы движутся в направлении силовых линий поля по винтовой линии. Проекция траектории их движения на плоскость, перпендикулярную $\mathbf{B}_0$, представляет собой окружность радиусом $R_L = \frac{mv_\perp}{eB_0}$, где e и m—заряд и масса частицы; $v_\perp$—составляющая скорости, перпендикулярная направлению поля. По этой окружности частица вращается с частотой $\omega_c = eB_0/m$.

Магнитное поле препятствует движению частиц поперек силовых линий и лишь при столкновении частица может сместиться на расстояние порядка R_L. Если радиус R_L много меньше длины свободного пробега частиц Λ, т. е. при низкой плотности плазмы и в сильных магнитных полях, плазму считают *замагниченной*; в этом случае частицы заметно смещаются поперек поля, лишь пройдя большое расстояние вдоль силовых линий. При $R_L \gg \Lambda$ влияние поля на движение частиц незначительно. Как правило, электроны сильнее ионов «замагничены» в плазме.

Таким образом, сильное магнитное поле затормаживает явления переноса в поперечном направлении, и поперечное смещение частиц обусловливается главным образом их столкновениями.

В достаточно сильных магнитных полях проводимость, коэффициент диффузии и коэффициент теплопроводности представляют собой тензорные величины, причем их компоненты в направлении, перпендикулярном полю, убывают пропорционально $1/B_0^2$ (правда, при этом могут сказываться различные неустойчивости в плазме, и часто экспериментальные измерения указывают на снижение поперечного коэффициента диффузии по закону $1/B_0$).

Диагностика плазмы. Задача диагностики плазмы заключается в измерении ее основных параметров и их изменений в пространстве и во времени. Сюда в первую очередь следует отнести энергетический спектр и концентрацию компонент плазмы.

Классическим методом исследования физических характеристик газоразрядной плазмы является *метод ленгмюровского зонда*, суть которого заключается в измерении тока в малом заряженном электроде (зонде) плоской, сферической или цилиндрической формы, помещенном в плазму.

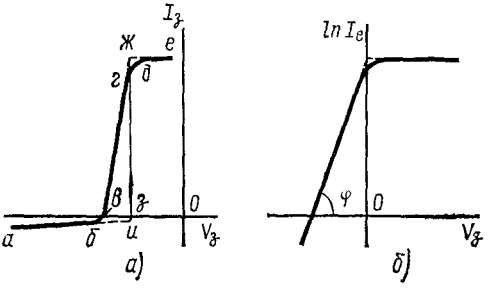


Рис. 11.20

На зонд, который, как правило, вводят через боковую стенку разрядной трубки, подают напряжение $V_з$ относительно одного из электродов и измеряют зависимость тока в цепи зонда $I_з$ от величины $V_з$ — *зондовую характеристику*. Схематическое изображение зондовой характеристики при подаче напряжения зонда относительно анода приведено на рис. 11.20, *а*. Полный ток зарядов на зонд равен разности электронной и ионной составляющих:

$$I_з = I_e - I_i. \qquad (11.88)$$

При больших отрицательных потенциалах $V_з$ (участок *а—б*) электроны практически не попадают на зонд и ток зонда определяется лишь ионной составляющей. Отошедшие от зонда электроны оставляют вокруг него ионную оболочку, экранирующую отрицательный потенциал зонда. Поле зонда сосредоточено (при малых токах $I_з$) в области шириной порядка дебаевского радиуса r_D, за пределами которой плазму можно считать невозмущенной присутствием зонда. Ионный ток на зонд равен произведению плотности хаотического ионного тока в плазме j_i на площадь поверхности ионной оболочки вокруг зонда, поскольку все ионы плазмы, попавшие в процессе беспорядочного движения в область ионной оболочки, притягиваются к зонду. Увеличение ионного тока при уменьшении потенциала зонда (участок *б—а*) происходит за счет расширения ионной оболочки.

С повышением потенциала зонда (участок *б—в—г*) напряжение, тормозящее электроны, уменьшается, и на зонд начинают попадать сначала наиболее быстрые, а затем и медленные электроны плазмы. Электронная составляющая тока вначале компенсирует ионный ток (точка *в*), а затем становится значительно больше ионной составляющей, и ток зонда изменяет направление. Потенциал зонда, при котором $I_з = 0$ (точка *в*), соответствует потенциалу, до которого заряжается изолированная стенка в области нахождения зонда.

Переход к участку *д—е*, соответствующему режиму насыщения, несколько сглажен (участок *г—д*) за счет действия объемного заряда

у зонда. Экстраполируя линейные участки, получим точку *ж*, определяющую потенциал, равный потенциалу плазмы в месте расположения зонда. При этом потенциале ионная оболочка вокруг зонда исчезает и ток на зонд становится равным разности плотностей беспорядочных электронного и ионного токов, умноженной на площадь зонда. Ионную составляющую тока (участок *з—и*) при этом потенциале можно выделить, экстраполируя участок *а—б* зондовой характеристики, электронная составляющая тока равна сумме абсолютных значений полного тока зонда и ионной составляющей.

Для более точного определения положения точки *ж*, соответствующей потенциалу плазмы, находят вторую производную от зондовой характеристики на участке *г—д* и за потенциал плазмы берут значение $V_з$, при котором вторая производная проходит через максимум.

При потенциале зонда, превышающем потенциал плазмы, зонд окружен электронной оболочкой и его ток равен плотности беспорядочного электронного тока плазмы, умноженной на площадь поверхности оболочки.

По зондовой характеристике можно определить I_e и построить зависимость $\ln I_e(V_з)$ (рис. 11.20, *б*, на котором отсчет $V_з$ ведется от потенциала зонда, равного потенциалу плазмы). Если распределение электронов в плазме по энергиям подчиняется максвелловскому закону, то электронная составляющая зондового тока при $V_з<0$ должна удовлетворять выражению

$$I_e = I_{e0} e^{-\frac{e|V_з|}{kT_e}}, \qquad (11.89)$$

где $I_{e0} = I_e|_{V_з=0}$, а зависимость $\ln I_e(V_з)$ должна быть линейной:

$$\ln I_e = \ln I_{e0} - \frac{e|V_з|}{kT_e}. \qquad (11.90)$$

Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс определяется температурой электронного газа:

$$\operatorname{tg}\varphi = e/(kT_e), \qquad (11.91)$$

откуда

$$T_e = \frac{e}{k\operatorname{tg}\varphi} = \frac{11\,600}{\operatorname{tg}\varphi}. \qquad (11.92)$$

Таким образом, зондовые измерения позволяют определить ряд важных параметров плазмы (например, потенциалы плазмы и изолированной стенки, плотность беспорядочного электронного и ионного токов, температуру электронного газа), а по формулам (11.60)—концентрации электронов и положительных ионов.

Экспериментальные зависимости $\ln I_e(V_з)$ содержат линейный участок при $V_з<0$, что подтверждает правильность предположения о максвелловском распределении электронов по энергиям в плазме газового разряда.

Неточности зондового метода исследования плазмы объясняются следующими причинами. Зонд, внесенный в плазму, искажает рас-

пределение поля, причем тем сильнее, чем больше размеры зонда и ток, отбираемый им. Поэтому размеры зонда стремятся сделать минимально допустимыми. При этом, однако, приходится учитывать, что при очень малых размерах зонда на него попадают не все электроны, проникшие в область ионной оболочки, часть из них проскакивает мимо зонда.

Возможно появление вторичной электронной эмиссии и фотоэлектронной эмиссии с поверхности отрицательно заряженного зонда за счет потоков ионов, метастабильных атомов и фотонов. При потенциале зонда, близком к потенциалу плазмы, зонд может быть разогрет большим электронным током, что может привести к появлению термоэлектронной эмиссии.

Распределение заряженных частиц по энергиям искажается, особенно при высоких давлениях и малых длинах свободного пробега частиц, за счет рассеяния электронов атомами газа в пределах толщины ионной оболочки вокруг зонда, ионизации и возбуждения атомов электронными ударами, а также отражения электронов от поверхности зонда. Кроме того, наличие зонда может способствовать появлению колебаний объемного заряда в плазме, а следовательно, появлению быстрых электронов.

Зондовые измерения сильно затруднены при наличии интенсивных магнитных полей.

Для упрощения и уточнения измерений часто используют многоэлектродные зонды, содержащие основной и вспомогательные электроды. Для исследования распределения магнитного поля в плазме служат специальные магнитные зонды, представляющие собой проволочные петли, вводимые в плазму, в которых индуцируется электрический ток, пропорциональный dB/dt.

Избежать недостатков, присущих зондовому методу, позволяют различные бесконтактные методы исследования, которые минимально искажают энергетический спектр частиц плазмы и, кроме того, могут быть использованы в условиях, где применение зондов исключено, например при высоких температурах.

Важную информацию об энергетическом состоянии плазмы получают, исследуя интенсивность и спектральный состав излучения, испускаемого плазмой, которые зависят от концентрации и температуры заряженных частиц *(спектрометрический метод диагностики)*. По интенсивности отдельных линий линейчатого спектра излучения атомов, возбужденных ударами электронов, а затем высвечивающихся, можно определить T_e. Сплошной спектр рекомбинационного и тормозного излучений позволяет получить сведения о концентрации и температуре электронов плазмы. Спектрометрический метод исследования плазмы хорошо развит в очень широком диапазоне частот — от инфракрасной до рентгеновской областей.

Метод *корпускулярной диагностики* основан на исследовании корпускулярного излучения плазмы, а также взаимодействия с ней потоков заряженных частиц. Исследование потоков частиц, испускаемых плазмой, масс-спектрометрическим методом, а также с помощью детекторов особо медленных и особо быстрых частиц дает

возможность изучать энергетический спектр частиц в плазме. О степени ионизации плазмы и концентрации в ней заряженных частиц можно судить по ослаблению пучка частиц от внешнего источника, простреливающего плазму. По отклонению пучка можно также судить о величине и направлении полей в плазме, а модуляция пучка по энергиям свидетельствует о наличии плазменных колебаний.

Важным методом диагностики является *исследование взаимодействия с плазмой электромагнитного излучения в микроволновом* (СВЧ) *и оптическом диапазонах.*

Для бесстолкновительной плазмы ($\nu_m \ll \omega$) относительную диэлектрическую проницаемость можно получить из (11.74), приняв $\nu_m = 0$:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' = 1 - \omega_p^2/\omega^2. \tag{11.93}$$

Отсюда находят значения оптического показателя преломления плазмы n_1, а также фазовой и групповой скоростей электромагнитной волны:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= \sqrt{\varepsilon_r} = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^{1/2}, \\ v_\Phi &= \frac{c}{n_1} = c\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^{-1/2}, \\ v_{\text{гр}} &= \frac{c^2}{v_\Phi} = c\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^{1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{11.94}$$

Здесь c — скорость света. Концентрацию электронов в плазме, при которой $\omega_p = \omega$, называют критической концентрацией $n_{e\text{кр}}$. Подставив в равенство $\omega_p = \omega$ выражение (11.66), получим

$$n_{e\,\text{кр}} = \frac{m_e \varepsilon_0}{e^2}\omega^2 = 1{,}12 \cdot 10^{15} \lambda^{-2}, \tag{11.95}$$

где $n_{e\,\text{кр}}$ выражено в м^{-3}, а длина волны λ в метрах.

Отсюда

$$\varepsilon_r = 1 - (n_e/n_{e\,\text{кр}}). \tag{11.96}$$

В отличие от обычных диэлектриков относительная диэлектрическая проницаемость плазмы меньше единицы и фазовая скорость электромагнитной волны превышает скорость света. При $n_e \ll n_{e\,\text{кр}}$ плазма слабо влияет на распространение волны, поскольку $\varepsilon_r \approx 1$, но с приближением к $n_e = n_{e\,\text{кр}}$ это влияние резко возрастает и $\varepsilon_r \to 0$. К нулю стремится и групповая скорость, определяющая распространение энергии волны.

При $\omega_p > \omega$ или $n_e > n_{e\,\text{кр}}$ относительная диэлектрическая проницаемость становится меньше нуля, а коэффициент преломления — мнимой величиной. Это означает, что волна отражается от участков плазмы с концентрацией электронов, превышающей критическую, а в самой плазме она затухает по экспоненциальному закону. В плазме с высоким давлением газа, когда ν_m соизмерима с ω,

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{n_e}{n_{e\,\text{кр}}} \frac{1}{1 + (\nu_m/\omega)^2} \tag{11.97}$$

и ε_r обращается в нуль при значениях n_e, превышающих $n_{e\text{кр}}$.

Просвечивая плазму излучением различных частот и определяя частоту отсечки, при которой излучение перестает проходить сквозь плазму, а коэффициент отражения резко возрастает, находят ω_p, а следовательно, концентрацию электронов n_e. В диапазоне СВЧ с учетом условия отсечки можно исследовать плазму с концентрацией электронов в пределах 10^{16}—10^{21} м$^{-3}$, переход к оптическому диапазону позволяет повысить эти значения на несколько порядков.

Метод отсечки дает ограниченную информацию о параметрах плазмы. Значительно эффективнее метод, основанный на интерференции двух лучей, один из которых проходит сквозь плазму. Фазовая скорость распространения электромагнитной волны в плазме изменяется по сравнению с вакуумом, что обусловливает разность фаз между лучами:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L [n' - n_1(x)]dx, \tag{11.98}$$

где L—размер плазмы; n_1'—показатель преломления среды вне плазмы (в вакууме $n_1' = 1$); n_1—показатель преломления плазмы.

Направляя оба луча на экран (интерферометр, фотопластинку, фотокатод и т. д.), по интерференционным картинам определяют $\Delta\varphi$ и, измеряя одновременно ослабление луча в плазме, получают информацию о концентрации электронов, ее изменении во времени и пространстве, частоте столкновений ν_m, а также размере плазмы и различных неоднородностях в ней. В неоднородной плазме $n_1 = n_1(x,y,z)$, что вызывает отклонение на некоторый угол прошедшего сквозь плазму луча и изменение картины на экране.

При интерпретации результатов исследований следует учитывать, что на величине n_1 сказывается наличие нейтрального газа, особенно если его концентрация близка к концентрации электронов, а также наличие магнитного поля, причем n_1 зависит от направления распространения волны по отношению к направлению поля и от поляризации волны. По углу поворота плоскости поляризации луча, прошедшего сквозь плазму, можно оценить напряженность поля $\mathcal{H}$.

При высокой концентрации частиц плазмы измерения ведут в оптическом диапазоне. Интенсивные исследования начались здесь после создания лазеров. Оптические квантовые генераторы создают монохроматичное излучение большой мощности с острой направленностью и высокой когерентностью, что позволило распространить хорошо разработанные СВЧ-методы на оптический диапазон (в частности, метод интерферометрии плазмы). С применением лазеров возросла разрешающая способность оптического метода исследования в силу высокой когерентности излучения. Узкий луч лазера может

обнаружить небольшие пространственные неоднородности плазмы. Возможность получения мощных импульсов излучения малой длительности позволяет исследовать процессы, существующие в плазме в течение короткого времени (вспышки, искры и т. д.).

Волна, прошедшая сквозь плазму, может быть записана на фотопластинку голографическим методом и затем восстановлена в любой момент времени, причем ее можно сравнить с волной, прошедшей сквозь плазму в другой момент времени, что дает информацию об изменениях, происходящих в плазме.

При использовании мощного лазерного излучения возникают трудности в интерпретации результатов измерений, которые связаны с появлением в плазме больших напряженностей электрического поля (до 10^{10} В/м). В результате оптические характеристики плазмы начинают зависеть от мощности излучения.

Ценную информацию о концентрации и температуре всех компонент плазмы, а также частоте столкновений электронов с другими частицами получают, исследуя спектр и интенсивность микроволнового или оптического излучения, рассеянного плазмой. Рассеянный плазмой свет имеет малую интенсивность, поэтому особенно возросла роль измерений в оптическом диапазоне после создания лазеров, обладающих исключительно большой спектральной плотностью мощности излучения. Это позволило выделить рассеянное плазмой излучение на фоне собственного излучения плазмы.

В плазме малой плотности при $l \ll 2\pi r_D$ (l — расстояние между слоями плазмы, где фаза рассеянного излучения изменяется на 2π; r_D — дебаевский радиус) электроны рассеивают излучение независимо друг от друга, и рассеянное излучение представляет собой сумму излучений отдельных электронов, колеблющихся в поле световой волны (томсоновское рассеяние)*). По спектру и интенсивности излучения можно определить функцию распределения по скоростям и концентрацию электронов. При $l \gg 2\pi r_D$ в плазме играют роль коллективные эффекты, возникают плазменные колебания и рассеянное излучение содержит два пика с частотами $\omega + \omega_p$ и $\omega - \omega_p$, по которым определяют ω_p и n_e.

§ 11.5. ИСКРОВОЙ, КОРОННЫЙ И ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ РАЗРЯДЫ

Искровой разряд. *Искровой разряд* возникает при давлении газа, близком к атмосферному (или выше), и больших напряжениях между электродами. На рис. 11.21 показана зависимость пробивной напряженности электрического поля в воздухе при $p \approx 10^5$ Па от расстояния между плоскими параллельными электродами.

*) Подробнее см. § 4.5.

В момент пробоя наблюдаются яркие ветвящиеся искровые каналы, начинающиеся и оканчивающиеся в различных местах разрядного промежутка и не обязательно достигающие электродов.

При давлении порядка атмосферного, когда произведение концентрации атомов газа на длину разрядного промежутка превышает 10^{23}м$^{-2}$, напряжение зажигания искрового разряда (пробивное напряжение) практически не зависит от материала катода, а время формирования разряда на два порядка меньше, чем это следует из теории электронных лавин Таунсенда, которую поэтому нельзя считать пригодной для объяснения процессов в искровом разряде.

Теория искрового разряда строится на основе представлений об одиночных лавинах в разрядном промежутке, приводящих к образованию *стримеров*. Стример представляет собой узкий высокопроводящий канал с большой степенью ионизации газа, распространяющийся от катода к аноду (*отрицательный стример*) или от анода к катоду (*положительный стример*) со скоростью порядка 10^5 — 10^6 м/с.

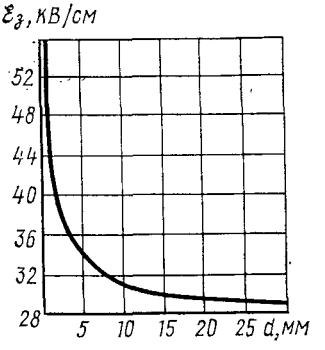


Рис. 11.21

Картина развития искрового разряда может быть упрощенно описана следующим образом. При подаче высокого напряжения на электроды в области, примыкающей к катоду, появляется электронная лавина, которая будет нарастать по направлению к аноду. Помимо процессов ионизации в лавине происходит возбуждение атомов газа, причем энергия возбуждения может превышать энергию ионизации, если возбуждаются электроны внутренних оболочек, либо уже ионизированные атомы. Возбужденные атомы или ионы переходят в невозбужденное состояние за время менее 10^{-8}с, испуская кванты излучения, способные ионизировать атомы в объеме газа. Причиной фотоионизирующего излучения может быть также испускание квантов при столкновениях возбужденных и невозбужденных молекул. Таким образом, в разрядном промежутке появляются дополнительные лавины, вызванные фотоионизацией газа. Наибольшее значение для процесса развития разряда имеют те из них, которые возникли вблизи основной лавины или между ней и анодом. Положительный заряд, образованный ионами в канале основной лавины, своим полем, если оно превышает поле анода, втягивает дополнительные лавины, увеличивая мощность основной лавины, продвигающейся к аноду. По мере продвижения к аноду голова основной лавины расширяется за счет вовлечения побочных лавин, а также за счет диффузионного движения зарядов.

Таков механизм развития отрицательного стримера. Высокая скорость его распространения к аноду вызвана фотоионизацией газа квантами излучения, обгоняющими основную лавину. Для искрового разряда необходимо высокое давление газа, которое может обеспе-

чить необходимую интенсивность фотоионизирующего излучения и концентрацию фотоионизированных атомов.

Дойдя до анода, основная лавина дает начало положительному стримеру. Электроны, обладающие высокой подвижностью, уходят из лавины к аноду, оставляя столб положительного заряда ионов, который постепенно продвигается к катоду, втягивая в себя побочные лавины, образованные фотоионизацией газа в пространстве между столбом и катодом. Этим объясняется и большая скорость положительного стримера, которую не может обеспечить только движение малоподвижных положительных ионов к катоду. С приближением положительного столба у катода резко возрастает напряженность электрического поля, и ток между катодом и положительным столбом увеличивается как за счет фотоионизации газа, так и за счет γ-процессов. Электронный ток нейтрализует положительный объемный заряд, превращая его в участок плазмы. Когда положительный стример доходит до катода, ток скачком возрастает, по каналу пробегает «волна ионизации», проводимость канала также резко увеличивается. Электроны в высокопроводящем канале летят с очень большой скоростью — до 10^8 м/с, а температура газа достигает $\sim 10^4$ К. Выделение за короткий промежуток времени большой энергии вызывает скачкообразное увеличение давления и появление в газе ударной волны, сопровождаемой звуковыми эффектами.

Резкое увеличение проводимости разрядного промежутка обусловливает при мощном источнике питания переход искрового разряда в дуговой, а при маломощном источнике — прекращение разряда до тех пор, пока напряжение между электродами опять не достигнет пробивного значения. Эрозия электродов, сопровождающая искровой разряд, может быть использована для обработки металлов.

Коронный разряд. *Коронный разряд* представляет собой особый вид самостоятельного разряда, наиболее отчетливо наблюдаемый на электродах с малым радиусом кривизны при давлении, близком к атмосферному. По своему характеру он несколько напоминает тлеющий разряд в сильно неоднородном электрическом поле, однако имеет ряд особенностей. Электрическая энергия преобразуется здесь главным образом в тепловую за счет передачи импульса ионами молекулам газа. В коронном разряде мала́ вероятность рекомбинации зарядов и невелики потери на излучение.

Коронный разряд отличается ионизацией и свечением газа в тонком слое, прилегающем к электроду с малым радиусом кривизны. Этот слой называется *коронирующей областью*, а остальной промежуток до второго электрода — *внешней* или *темной областью*. Внешняя область определяет ток разряда. Напряженность поля в ней невелика и ударная ионизация практически отсутствует.

С повышением напряжения на разрядном промежутке размеры коронирующей области возрастают, увеличиваются яркость ее свечения и ток разряда. При определенном напряжении коронирующая область увеличивается до размера межэлектродного промежутка и наступает искровой пробой.

Ток коронного разряда может быть найден из решения уравне-

ния Пуассона для внешней области. Для коаксиальных электродов это дает следующую формулу вольт-амперной характеристики:

$$I=\frac{2\mu V\,(V-V_з)}{r_b^2 \ln\frac{r_b}{r_a}}, \qquad (11.99)$$

где μ — подвижность носителей во внешней области; V — напряжение на разрядном промежутке; $V_з$ — напряжение зажигания коронного разряда; r_a и r_b — радиусы внутреннего и внешнего электродов.

Начальная напряженность электрического поля (в кВ/м), при которой в воздухе возникает коронный разряд, определяется для коаксиальных электродов эмпирической формулой Пика

$$\mathscr{E}_з=3{,}1\cdot 10^3\delta\left(1+\frac{0{,}0308}{\sqrt{\delta r_a}}\right), \qquad (11.100)$$

где δ — отношение плотности воздуха к плотности при $p=1$ ат и $T\approx 300$ К; r_a — радиус коронирующего электрода, м.

Описание физических явлений, протекающих в коронном разряде, также удобнее давать на примере разрядного промежутка с коаксиальным электродами.

Корона называется *отрицательной*, когда электрод малого радиуса является катодом, и *положительной* при положительном потенциале на коронирующем электроде. Если два электрода имеют малый радиус кривизны, они оба окружены короной (*двуполярный разряд*). Напряженность электрического поля между коаксиальными электродами обратно пропорциональна радиусу в цилиндрической системе координат, следовательно, она максимальна около внутреннего электрода и спадает при удалении от него.

Когда внутренний электрод является катодом, с его поверхности может быть выбит электрон (например, ударом иона или атома), который в сильном электрическом поле у катода даст начало электронной лавине. Одновременно с ионизацией происходит возбуждение атомов газа, поэтому область вокруг катода является источником свечения. Кванты излучения бомбардируют катод, увеличивая количество электронных лавин. Есть основания считать причиной вылета электронов с катода также автоэлектронную эмиссию с неровностей (шероховатостей) поверхности.

Электрическое поле спадает с удалением от катода, поэтому электроны на пути к аноду быстро теряют свою энергию. Следовательно, за пределами коронирующей области возникает пространство, в котором отсутствуют электронные лавины. Здесь электроны прилипают к молекулам газа и образующиеся отрицательные ионы медленно дрейфуют к аноду. Ток анода ограничен отрицательным объемным зарядом дрейфующих ионов. В электроположительных газах отрицательные ионы не образуются и ток во внешней области — электронный.

При положительной короне, когда внутренний электрод является анодом, случайный электрон вблизи него может образовать лавину.

Положительные ионы доходят до катода и выбивают с него электроны, которые в свою очередь будут ускоряться к аноду. Сначала (во внешней области) ускоряющее их поле невелико, поэтому электроны движутся с малой скоростью и прилипают к молекулам газа, образуя отрицательные ионы. Те постепенно дрейфуют к аноду, в область все бóльших напряженностей поля, и когда отношение $\mathscr{E}/p$ превысит примерно 70 В/(м·Па), отрицательные ионы разрушатся и отделившиеся свободные электроны дадут начало электронным лавинам в сторону анода.

Описанный механизм представляется все же не имеющим особо важного значения для поддержания положительной короны ввиду удаленности и большого радиуса кривизны катода. Значительно более вероятен процесс фотоионизации газа излучением положительной короны, что дает лавины, втягивающиеся к аноду и своим положительным остовом как бы увеличивающие его размеры.

Ток разряда ограничен обьемным зарядом ионов, дрейфующих во внешней области. Внешняя область разряда играет роль большого балластного сопротивления и стабилизирует коронный разряд, который может в результате устойчиво протекать без ограничения внешней цепью. Поскольку подвижность носителей заряда во внешней области выше в случае отрицательной короны, вольт-амперная характеристика (кривая *1* на рис. 11.22) идет круче, чем при положительной короне (кривая *2*), при прочих равных условиях.

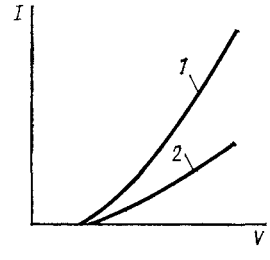


Рис. 11.22

Ток во внешней области двуполярного разряда представляет собой сумму токов отрицательных и положительных ионов.

В определенных условиях ток коронного разряда начинает пульсировать при неизменном напряжении на разрядном промежутке. Пульсации появляются только при наличии в разряде примеси электроотрицательных газов. Облако отрицательных ионов, образующееся при отрицательной короне, ограничивает ток разряда. Когда оно рассеивается, отодвигается от катода, ток возрастает, снова увеличивая облако ионов, уменьшающее ток, и т.д. В результате во внешней цепи наблюдаются регулярные импульсы тока (импульсы Тричеля) с частотой следования, определяемой временем рассасывания облака отрицательного объемного заряда. С повышением напряжения это время уменьшается, а частота следования импульсов возрастает. В чисто электроположительных газах импульсы Тричеля не наблюдаются. При положительной короне можно также заметить пульсации тока, которые не имеют строгой упорядоченности во времени и связаны с образованием электронных лавин или стримеров.

Коронный разряд используют в электрофильтрах, счетчиках заряженных частиц, высоковольтных стабилизаторах и ряде других ионных приборов. В то же время с ним связаны значительные утечки энергии, главным образом в высоковольтных линиях электропередачи.

Высокочастотный разряд. При подаче на электроды переменного напряжения картина разряда изменяется, причем характер этого изменения определяется частотой сигнала.

При низких частотах разряд аналогичен разряду в постоянном поле, в котором периодически изменяется положение катодных и анодных частей. Отличием является лишь несколько более высокая степень ионизации в начале каждого полупериода за счет разряда, протекавшего в течение предыдущего полупериода.

С ростом частоты характер изменения разряда становится иным. Начиная с некоторой критической частоты различные области разряда не успевают перестраиваться в течение каждого полупериода и разряд становится симметричным, его нельзя разложить во времени на два противоположно ориентированных в пространстве разряда. Критическая частота, соответствующая началу перехода к *высокочастотному разряду*, зависит от типа разряда. Для таунсендовских лавин тлеющего разряда она соответствует примерно 10 кГц, для искрового разряда — 10 МГц. В дуговом разряде оба электрода разогреваются одинаково и разряд симметричен при частотах 0,1 — 1 кГц. С дальнейшим повышением частоты разряд независимо от его формы проходит через два характерных состояния. Сначала амплитуда смещения тяжелых частиц становится меньше линейных размеров сосуда и они не бомбардируют электроды. Затем, при более высоких частотах, аналогичная ситуация складывается для электронов, и с этого момента разряд переходит в *сверхвысокочастотный (СВЧ) разряд*. В последнем случае положительные ионы можно считать неподвижными и рассматривать лишь колебания электронов, сводя роль положительных ионов к образованию поля положительного объемного заряда.

Особенностью высокочастотного разряда является слабая зависимость большинства его типов от процессов на электродах. Разряд может протекать и тогда, когда электроды вынесены за пределы разрядной трубки, либо при его возбуждении переменным магнитным полем соленоида, когда электроды вообще отсутствуют, а разрядная трубка аналогична вторичной обмотке трансформатора, в которой индуцируется ток (*безэлектродный разряд*). Такой разряд возникает, например, в плазменных установках для термоядерного синтеза типа «Токамак».

Наиболее распространенным типом самостоятельного СВЧ-разряда является дуговой разряд, возникающий в довольно широком диапазоне давлений в тех частях резонаторов и волноводов, где максимальна напряженность электрического поля. Внешне дуговой СВЧ-разряд напоминает положительный столб дугового разряда при постоянном напряжении и контрагирует при увеличении давления свыше $\sim 10^3$ Па. Объяснение механизма дугового СВЧ-разряда встречает определенные трудности, связанные, в частности, с тем, что разряд может протекать при очень низкой напряженности электрического поля — порядка 10^4 В/м. Максимальная энергия, которую может приобрести электрон в поле такой напряженности, много меньше энергии ионизации атомов газа.

При работе высокочастотной и СВЧ-аппаратуры можно также наблюдать искровой, коронный и факельный высокочастотные разряды. Высокочастотная корона оказывается пронизанной яркими светящимися полосками, затухающими вдали от коронирующего электрода. С ростом напряжения коронный разряд переходит в дуговой или искровой в зависимости от мощности источника питания.

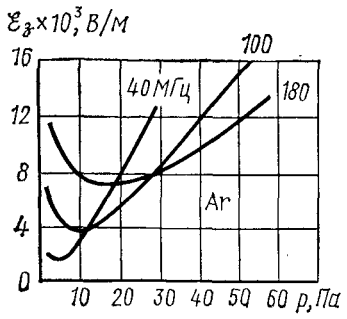


Рис. 11.23

Факельный разряд возникает на частотах свыше нескольких мегагерц в точках максимальной напряженности поля при атмосферном давлении и имеет вид язычка пламени (факела). Вторым электродом здесь служит земля, на которую разряд замыкается емкостным током.

По аналогии с разрядами на постоянном токе можно говорить о самостоятельном и несамостоятельном высокочастотных разрядах. При большой напряженности высокочастотного поля газ ионизируется колеблющимися электронами, в том числе вновь образующимися в результате ионизации, происходит пробой разрядного промежутка и за время порядка 10^{-8}—10^{-9} с устанавливается самостоятельный разряд. Напряженность поля $\mathcal{E}_з$, необходимая для зажигания, как и в случае разряда на постоянном токе, имеет минимум при определенном давлении газа (рис. 11.23). Увеличение $\mathcal{E}_з$ при больших давлениях связано с уменьшением энергии, набираемой электроном на длине свободного пробега. При малых давлениях рост $\mathcal{E}_з$ связан с усилением диффузионного устранения заряженных частиц из разряда, а также с уменьшением числа ионизирующих столкновений и эффективности ускорения электронов (за время свободного пробега электрона поле успевает несколько раз изменить полярность). По этой же причине $\mathcal{E}_з$ при малых давлениях возрастает с увеличением частоты поля. При более высоких давлениях увеличение частоты приводит к снижению $\mathcal{E}_з$, так как, по-видимому, газ не успевает частично деионизироваться к началу каждого следующего полупериода колебаний.

Если плазма газового разряда находится в постоянном магнитном поле, то напряженность поля для зажигания разряда резко падает при совпадении частоты переменного электрического поля с циклотронной частотой (при условии, что частота столкновений электронов много меньше частоты поля).

При низких давлениях и малых размерах разрядного промежутка длина свободного пробега электронов может стать соизмеримой с размерами сосуда и возникновение разряда будет обусловлено вторичной электронной эмиссией со стенок. Подобный механизм возникновения разряда особенно вероятен, когда время пролета от стенки до стенки равно полупериоду поля (*вторично-электронный резонансный разряд*) *).

*) Подробнее см. § 2.4.

Представляет интерес поведение газоразрядной плазмы, созданной за счет внешнего источника ионизации или постоянного электрического поля, на которую воздействует высокочастотное электрическое поле (в том числе поле электромагнитного излучения). Решая уравнения движения электрона и иона в поле $\mathscr{E} = \mathscr{E}_m \sin \omega t$, можно найти выражения для их скорости, а по ним определить приобретенную в поле кинетическую энергию. Если затем вычислить отношение максимальных энергий, приобретаемых электроном и ионом, то оно окажется равным обратному отношению их масс. Отсюда видно, что энергия, получаемая электронами от высокочастотного поля, на несколько порядков выше энергии, приобретаемой положительными ионами. То же самое можно сказать и относительно амплитуд колебаний электронов и ионов. Поэтому движением ионов под действием ВЧ-поля можно пренебречь.

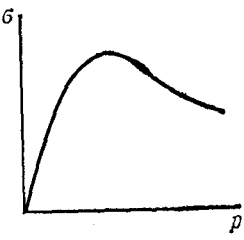


Рис. 11.24

Формулы для проводимости плазмы в переменном поле были выведены в § 11.4. Как следует из выражения (11.73), проводимость достигает максимума при $\nu_m = \omega$, а поскольку ν_m определяется давлением газа p, очевидно, что зависимость $\sigma(p)$ представляет собой кривую с максимумом (рис. 11.24). При $\omega = \nu_m$ плазма наиболее эффективно отбирает энергию от СВЧ-поля и мощность, необходимая для зажигания разряда, минимальна.

Теоретическое изучение СВЧ-разряда должно быть основано на вычислении функции распределения электронов по скоростям и координатам, которая позволит далее записать выражения для плотности тока и коэффициента диффузии электронов. Решение уравнения движения в приближении «среднего электрона» (см. § 11.4) может служить лишь для качественных оценок. В частности, оно не позволяет вывести условия зажигания разряда. Ведь именно быстрые электроны, энергия которых выше энергии «среднего электрона» и больше eV_i, вызывают акты ионизации, и когда скорость образования новых электронов сравняется со скоростью их устранения из разряда, появятся условия для возникновения стационарного разряда.

Строгий подход заключается в решении кинетического уравнения для электронов с целью нахождения функции распределения, что является довольно сложной задачей.

Анализируя кинетическое уравнение, можно определить, при каких условиях все члены его изменяются пропорционально, т. е. не изменяется функция распределения. Иными словами, можно определить условия подобия СВЧ-разрядов. Наиболее существенными условиями будут

$$l_1/l_2 = \omega_2/\omega_1 = \mathscr{E}_2/\mathscr{E}_1 = p_2/p_1 = \mathrm{k}. \qquad (11.101)$$

Из уравнений электродинамики добавятся условия

$$n_{e2}/n_{e1} = \rho_2/\rho_1 = j_2/j_1 = \mathrm{k}^2. \qquad (11.102)$$

Здесь l — линейный размер сосуда; ρ — плотность объемного заряда электронов; k — коэффициент пропорциональности.

Инвариантами подобного преобразования для СВЧ-разряда будут, в частности, pl, $\mathscr{E}/p$, ω/p, j/p^2, $n_e l^2$ и т. д.

Если сравнить кинетическое уравнение для СВЧ-разряда с кинетическим уравнением для разряда в постоянном поле, то окажется, что эти уравнения становятся одинаковыми, если, во-первых, диффузия в направлении поля не влияет на функцию распределения электронов по скоростям (это выполняется в плазме дугового и тлеющего разрядов) и, во-вторых, если амплитуда напряженности электрического СВЧ-поля $\mathscr{E}$ связана с напряженностью постоянного поля $\mathscr{E}_{\text{пост}}$ соотношением

$$\mathscr{E}_{\text{пост}} = \mathscr{E}[2(1+\omega^2/\nu_m^2)]^{-1/2} = \mathscr{E}_{\text{эфф}}. \qquad (11.103)$$

Если пренебречь зависимостью ν_m от скорости электронов, то можно считать, что распределения электронов по энергиям в СВЧ-разряде и в постоянном поле $\mathscr{E}_{\text{пост}} = \mathscr{E}_{\text{эфф}}$ одинаковы при одинаковых внешних условиях. При $\omega \ll \nu_m$ $\mathscr{E}_{\text{эфф}} = \mathscr{E}/\sqrt{2}$ независимо от того, изменяется ли ν_m при изменении скорости электронов.

Использование при изучении СВЧ-разряда результатов, полученных для разряда в постоянном поле, называется *методом постоянно-токовой аналогии*. Это важный метод, поскольку к настоящему времени накоплен богатый экспериментальный материал, касающийся разряда в постоянном поле. В частности, он может быть применен для определения напряженности поля, при которой возникает СВЧ-разряд, тем более что решение кинетического уравнения, особенно с учетом различных механизмов устранения электронов из разряда (диффузия к стенкам, рекомбинация, захват молекулами электроотрицательных газов и т. д.), чрезвычайно сложно.

Заметим, что метод постоянно-токовой аналогии определяет условия равенства лишь изотропных составляющих функции распределения и не может быть применен для характеристик разрядов, зависящих не только от величины, но и от направления скорости.

В заключение коснемся кратко возникновения разряда в оптическом диапазоне частот. Здесь напряженность поля пробоя очень велика (порядка 10^8—10^9 В/м) и требуются особо мощные источники излучения (лазеры, работающие в режиме гигантских импульсов с мощностью в десятки мегаватт) для осуществления оптического пробоя газа. Зависимость напряженности электрического поля световой волны, необходимой для оптического пробоя, от давления газа представляет собой кривую с минимумом, который лежит при давлениях газа порядка нескольких сотен атмосфер. Положение минимума, как и в СВЧ-разряде, соответствует условию $\omega \approx \nu_m$, когда максимальна скорость отбора энергии электроном от поля электромагнитной волны. Сдвиг минимума в область больших давлений по сравнению с ВЧ- и СВЧ-диапазонами связан с увеличением частоты колебаний.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спроул Р. Современная физика.— М.: Наука, 1974.
2. Шимони К. Физическая электроника.— М.: Энергия, 1977.
3. Соболев В. Д. Физические основы электронной техники.— М.: Высшая школа, 1979.
4. Кельман В. М., Явор С. Я. Электронная оптика.— Л.: Наука, 1968.
5. Козлов И. Г. Современные проблемы электронной спектроскопии.— М.: Атомиздат, 1978.
6. Афанасьев В. П., Явор С. Я. Электростатические энергоанализаторы для пучков заряженных частиц.— М.: Наука, 1978.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
8. Елютин П. В., Кривченков В. Д. Квантовая механика.— М.: Наука, 1976.
9. Шпольский Э. В. Атомная физика, т. 1 и т. 2.— М.: Наука, 1974.
10. Добрецов Л. Н. Атомная физика.—М.: Физмагиздат, 1960.
11. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов.— М.— Л.: Физматиздат, 1963.
12. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.— М.: Наука, 1978.
13. Епифанов Г. И. Физика твердого тела.— М.: Высшая школа, 1977.
14. Губкин А. Н. Физика диэлектриков.— М.: Высшая школа, 1971.
15. Шалимова К. В. Физика полупроводников.— М.: Энергия, 1976.
16. Киреев П. С. Физика полупроводников.— М.: Высшая школа, 1975.
17. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников.— М.: Наука, 1977.
18. Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков.— М.: Высшая школа, 1977.
19. Новиков В. В. Теоретические основы микроэлектроники.— М.: Высшая школа, 1972.
20. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках.— М.: Мир, 1973.
21. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника.— М.: Наука, 1966.
22. Фишер Р., Нойман Х. Автоэлектронная эмиссия полупроводников.— М.: Наука, 1971.
23. Ненакаливаемые катоды/Под ред. М. И. Елинсона.— М.: Советское радио, 1974.
24. Соболева Н. А., Меламид А. Е. Фотоэлектронные приборы.— М.: Высшая школа, 1974.
25. Бронштейн И. М., Фрайман Б. С. Вторичная электронная эмиссия.— М.: Наука, 1969.
26. Шульман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела.— М.: Наука, 1977.
27. Мойжес Б. Я. Физические процессы в оксидном катоде.— М.: Наука, 1968.
28. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Поверхностная ионизация.— М.: Наука, 1969.
29. Векслер В. И. Вторичная ионная эмиссия металлов.— М.: Наука, 1978.
30. Машкова Е. С., Молчанов В. А. Рассеяние ионов средних энергий поверхностью твердых тел.— М.: Атомиздат, 1980.
31. Голант В. Е., Жилинский А. П., Сахаров И. Е. Основы физики плазмы.— М.: Атомиздат, 1977.
32. Александров А. Ф., Богданкевич Л. С., Рухадзе А. А. Основы электродинамики плазмы.— М.: Высшая школа, 1978.
33. Чернетский А. В. Введение в физику плазмы.— М.: Атомиздат, 1969.
34. Райзер Ю. П. Основы современной физики газоразрядных процессов.— М.: Наука, 1980.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава 1. Свойства основных элементарных частиц 5

§ 1.1. Электрон и его свойства 5
§ 1.2. Зависимость массы от скорости 9
§ 1.3. Дираковский вакуум, антивещество . . . 13

Глава 2. Движение заряженных частиц в электрическом и магнитном полях 18

§ 2.1. Движение заряженной частицы в однородном постоянном электрическом поле 18
§ 2.2. Движение заряженной частицы в цилиндрическом постоянном электрическом поле 21
§ 2.3. Движение заряженной частицы в сферическом постоянном электрическом поле . . . 29
§ 2.4. Движение заряженной частицы в переменном электрическом поле 37
§ 2.5. Движение заряженной частицы в однородном постоянном магнитном поле 44
§ 2.6. Движение заряженных частиц в скрещенных постоянных электрическом и магнитном полях 47
§ 2.7. Движение дипольных частиц в неоднородных постоянных электрическом и магнитном полях 50

Глава 3. Основы квантовой механики 53

§ 3.1. Волны де Бройля 53
§ 3.2. Соотношение неопределенностей Гайзенберга 58
§ 3.3. Уравнение Шредингера 62
§ 3.4. Квазиклассический метод решения уравнения Шредингера 68
§ 3.5. Общие закономерности одномерного движения квантовой микрочастицы 74
§ 3.6. Движение квантовой микрочастицы в области потенциальной ступеньки 77
§ 3.7. Потенциальные барьеры 82
§ 3.8. Движение квантовой микрочастицы в прямоугольной потенциальной яме 86
§ 3.9. Квазиклассическое рассмотрение движения микрочастицы в потенциальной яме 93
§ 3.10. Решение уравнения Шредингера для стационарных состояний линейного гармонического осциллятора 97
§ 3.11. Жесткий квантовый ротатор 103
§ 3.12. Решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома 110
§ 3.13. Теория электрона Паули и Дирака . . . 119
§ 3.14. Принцип суперпозиции состояний 129
§ 3.15. Теория возмущений 139

Глава 4. Основы квантовой теории излучения 146

§ 4.1. Плотность типов колебаний в электромагнитных резонаторах. Формула Планка 146
§ 4.2. Плоская электромагнитная волна как виртуальный гармонический осциллятор. Фотонная теория света 151
§ 4.3. Коэффициенты Эйнштейна для спонтанного и индуцированного испускания света 154
§ 4.4. Эйнштейновский вывод формулы Планка 159
§ 4.5. Рассеяние света свободными электронами 161

Глава 5. Системы частиц в классической и квантовой механике 167

§ 5.1. Распределение Максвелла 167
§ 5.2. Принцип неразличимости тождественных микрочастиц. Принцип запрета Паули 172
§ 5.3. Распределения Ферми и Бозе 177
§ 5.4. Обменные взаимодействия. Природа гомеополярной связи 181
§ 5.5. Решение уравнения Шредингера для системы из двух прямоугольных потенциальных ям 187

Глава 6. Основы атомной и молекулярной спектроскопии 192

§ 6.1. Закономерности в оптических спектрах атомов 192
§ 6.2. Спектр атома гелия. Векторная модель атома 198
§ 6.3. Векторная модель атомов с двумя и бо́льшим числом валентных электронов 203
§ 6.4. Спектры атомов инертных газов 208
§ 6.5. Рентгеновские спектры атомов и поглощение рентгеновского излучения 212
§ 6.6. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева 219
§ 6.7. Влияние магнитного поля на атомные спектры 228
§ 6.8. Влияние электрического поля на атомные спектры 240
§ 6.9. Сверхтонкая структура атомных спектров 243
§ 6.10. Молекулярные спектры. Комбинационное рассеяние света 249

Глава 7. Введение в физику твердого тела 259

§ 7.1. Структура кристаллов 259
§ 7.2. Типы связей в кристаллах 270
§ 7.3. Дефекты кристаллической структуры 274
§ 7.4. Колебания кристаллической решетки 277
§ 7.5. Тепловые свойства твердых тел 282
§ 7.6. Диэлектрические свойства твердых тел 289
§ 7.7. Магнитные свойства твердых тел 295

Глава 8. Основы электронной теории твердого тела 310

§ 8.1. Энергетические зоны в кристалле 310
§ 8.2. Движение электронов в кристалле 318
§ 8.3. Металлы, диэлектрики, полупроводники 320
§ 8.4. Особые электронные состояния в кристаллах 324
§ 8.5. Статистика электронов в твердых телах 330

Глава 9. Кинетические, контактные и оптические явления в твердых телах 339

§ 9.1. Кинетическое уравнение Больцмана. Рассеяние носителей заряда в кристалле 339
§ 9.2. Электропроводность твердых тел 346
§ 9.3. Сверхпроводимость 349
§ 9.4. Полупроводники в сильных электрических полях 359
§ 9.5. Термоэлектрические, гальваномагнитные и термомагнитные явления в твердых телах 367
§ 9.6. Контактные явления в твердых телах 378
§ 9.7. Явления на поверхности полупроводников и в тонких пленках 396

§ 9.8. Электронные процессы в аморфных полупроводниках 406
§ 9.9. Оптические и фотоэлектрические процессы в полупроводниках 411

Глава 10. Физические основы эмиссионной электроники 429

§ 10.1. Виды электронной и ионной эмиссий 429
§ 10.2. Автоэлектронная эмиссия из металлов и полупроводников 435
§ 10.3. Взрывная эмиссия электронов 447
§ 10.4. Эмиссия «горячих» электронов из тонких диэлектрических слоев на металлической подложке, структур металл — диэлектрик — металл и полупроводник — металл 450
§ 10.5. Эмиссия «горячих» электронов из однородных полупроводников и *p-n-* переходов 456
§ 10.6. Эмиссия «горячих» электронов из диспергированных металлических пленок 464
§ 10.7. Фотоэлектронная эмиссия 468
§ 10.8. Вторичная электронная эмиссия 487
§ 10.9. Термоэлектронная эмиссия 514
§ 10.10. Поверхностная ионизация и термоионная эмиссия 524
§ 10.11. Взаимодействие ионов с твердым телом 533

Глава 11. Электрические явления в газах 548

§ 11.1. Появление и исчезновение заряженных частиц в газе 548
§ 11.2. Виды электрических разрядов в газе. Несамостоятельный и самостоятельный разряды 558
§ 11.3. Тлеющий и дуговой разряды 567
§ 11.4. Плазма газового разряда 574
§ 11.5. Искровой, коронный и высокочастотный разряды 596
Список рекомендуемой литературы 605

Станислав Антонович Фридрихов
Савелий Михайлович Мовнин

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Зав. редакцией Л. А. Романова
Редактор Т. И. Артемова
Художественный редактор В. И. Мешалкин
Технический редактор З. А. Муслимова
Корректор Р. К. Косинова
ИБ № 2976

Изд. № ЭР-286. Сдано в набор 03.03.82. Подписано в печать 11.08.82. Т-13551. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 38 усл. печ. л. 38,5 усл. кр.-отт. 39,94 уч.-изд. л. Тираж 15 000 экз. Зак. № 113. Цена 1 р. 70 к.

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

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, М-54, Валовая 28. Заказ 113